Untersuchungen zum Syntheseverhalten von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

- Zum Einfluß der Vorbehandlung - Reduktion und Formierung - und einer selektiven Vergiftung auf Aktivität, Selektivität und mechanische Stabilität eines Fischer-Tropsch-Katalysators -

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Jochen Jacobs

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0044

Untersuchungen zum Syntheseverhalten von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

- Zum Einfluß der Vorbehandlung - Reduktion und Formierung - und einer selektiven Vergiftung auf Aktivität, Selektivität und mechanische Stabilität eines Fischer-Tropsch-Katalysators -

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Jochen Jacobs

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am: 24.09.1981

Mündliche Prüfung am: 27.10.1981

Referent: Prof. Dr. M. Baerns

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1977 bis September 1981 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und deren stetige Förderung durch viele hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Otto Unger danke ich für seine immer zuverlässige Unterstützung im experimentellen Bereich der Arbeit.

Frau Sigrid Plischke danke ich für ihre Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Messungen zur Charakterisierung der Katalysatoren.

Die Untersuchungen wurden zum Teil aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie über die Ruhr-Chemie AG, Oberhausen-Holten, die auch den verwendeten Katalysator freundlicherweise zur Verfügung stellte, gefördert.

Zusammenfassung

1. Für einen vorgegebenen Fischer-Tropsch-Katalysator wurde der Einfluß der aus Reduktion und Formierung bestehenden Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und mechanische Stabilität des Katalysators sowie die Entwicklung dieser Größen während der Synthese untersucht. Dabei wurde auch die Abhängigkeit des Produktspektrums von Umsatz und Temperatur erfaßt. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen einer partiellen Vergiftung des Katalysators durch Chlor auf dessen Aktivität und Selektivität verfolgt. Mit den durch unterschiedliche Vorbehandlung erhaltenen Katalysatoren wurden Syntheseversuche unterschiedlicher Dauer durchgeführt, um so Katalysatorproben zu gewinnen, deren Charakterisierung - durch Vermessung der BET-Oberflächen, der Porenradienverteilung und der Adsorptionseigenschaften für die Reaktanden CO und H_2 sowie für C_2H_4 als Produkt der Synthese und durch qualitative Beurteilung der mechanischen Stabilität - die Entwicklung dieser Katalysatoreigenschaften im Verlauf von Formierung und Synthese deutlich macht. Als Rohkontakt wurde ein Katalysator der Zusammensetzung Fe_2O_3 : V_2O_5 : ZnO : K_2CO_3 = 45.4 : 39.9: 12.5 : 2.2 Mol-% eingesetzt.

2. Die Syntheseversuche wurden in einem kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor mit externer Gasrückführung durchgeführt. Die Synthese erfolgte bei einem Gesamtdruck von 10 bar in einem Temperaturbereich zwischen 245 und 340 °C und CO-Partialdrücken zwischen 0.5 und 5 bar sowie H_2-Partialdrücken von 1.5 bis 7 bar. Dabei wurden CO-Umsätze bis zu 90 % und eine maximale Betriebsdauer von 676 h erreicht. Die Formierung erfolgte unter Synthesegas bei 10 bar, wobei ausgehend von 200 °C die Temperatur um 15 °C/d (30 °C/d) gesteigert wurde. Diese Anfahrphase wurde bei 280 °C (bei vergifteten Kontakten bei 315 °C) abgeschlossen. Die Katalysatoren waren dabei CO-Partialdrücken zwischen 1 und 4 bar sowie H_2-Partialdrücken von 2.3 bis 4 bar ausgesetzt. Die Reaktanden und Produkte wurden

gaschromatographisch analysiert. Die Aufgabe des Katalysatorgiftes Chlor erfolgte in Form von Chloroform. Der Kontakt wurde entweder zu Beginn der Reduktion oder während der Synthese mit Chlor beaufschlagt. Es wurden Chlormengen zwischen 2×10^{-4} und 1×10^{-2} mol Cl/g_{Kat} eingesetzt.

3. Die Umsatzabhängigkeit der Produktverteilung kann durch ein Reaktionsschema erklärt werden, das aus mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt wurde. Danach kommt den 1-Olefinen die Rolle von Zwischenprodukten zu, die vor allem durch Hydrierung zu Paraffinen und durch Isomerisierung der Doppelbindung weiterreagieren. Mit steigendem Umsatz nahm daher die Selektivität der 1-Olefine ab, während die Paraffine verstärkt gebildet wurden. Die Primärproduktbildung ist weitgehend kinetisch bestimmt; die als Folgereaktion anzusehende Isomerisierung der C_4-Olefine, die exemplarisch näher untersucht wurde, wird thermodynamisch beeinflußt. Eine Steigerung der Temperatur begünstigte die genannten Folgereaktionen und senkte die Kettenlänge der Produkte.

4. Der Wasserstoffdruck bei der Reduktion hatte keinen Einfluß auf die Selektivität, die Aktivität nahm hingegen mit zunehmendem Druck zu. Eine Erhöhung der Aufheizrate während der Formierung oder ein Verzicht auf die Formierung blieb ohne wesentlichen Einfluß auf Aktivität und Selektivität des Katalysators; allerdings wurde hierdurch die mechanische Stabilität der Kontakte deutlich beeinträchtigt. Dieser Effekt kann durch eine beschleunigte Ausbildung oxidischer und carbidischer Phasen im Katalysator erklärt werden.

5. Die Entwicklung der Aktivität mit der Betriebszeit wurde durch eine Oberlagerung von desaktivierenden und aktivitätssteigernden Prozessen bestimmt. Desaktivierend wirkte vermutlich die Ausbildung von carbidischen und/oder graphitischen Oberflächenkohlenstoffspezies, die die verfügbare aktive Katalysatoroberfläche verringern. Aktivi-

tätssteigernd wirkte ein allmähliches Aufbrechen der Katalysatorstruktur, das zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt. Im Verlauf der Synthese erreichte die Katalysatoroberfläche jeweils einen stationären Zustand, der durch eine relativ geringe Hydrieraktivität gekennzeichnet ist, und der daher für die Produktion von Olefinen günstig ist.

6. Eine selektive Vergiftung des Kontaktes mit Chloroform führte zu einer Aktivitätssenkung und zu erheblichen Verschiebungen in der Produktverteilung. Die Folgereaktionen der 1-Olefine, die als Primärprodukte anzusehen sind, nämlich Isomerisierung und Hydrierung, wurden durch die Vergiftung weitgehend unterdrückt. Gleichzeitig wurde jedoch bei den wegen der Vergiftung erforderlichen höheren Temperaturen die Kettenlänge der Produkte gesteigert. Die Wirkung der Giftaufgabe auf die Aktivität war zumindest teilweise reversibel, der Einfluß auf die Produktverteilung blieb im Bereich der durchgeführten Untersuchungen jedoch im wesentlichen erhalten. Die Auswirkungen der Vergiftung auf Aktivität und Selektivität können weitgehend durch einen Mechanismus zur Fischer-Tropsch-Synthese erklärt werden, der als Kettenstart eine CO-Dissoziation fordert und zum Kettenaufbau die Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoff-Bindung postuliert. Ein Einfluß einer verringerten Wasserstoffadsorption oder einer Beeinträchtigung der Adsorption der Olefine auf die Syntheseergebnisse kann nicht ausgeschlossen werden.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Stand des Wissens - Auswertung der Literatur	5
2.1	Zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese	5
2.1.1	CO-Insertion	7
2.1.2	Kondensationsmechanismus	8
2.1.3	Mechanismen mit carbidischen Zwischenstufen	8
2.1.4	Entwicklung eines vereinfachten Reaktionsschemas	10
2.2	Einfluß der Vorbehandlung auf die Katalysatoreigenschaften	13
2.2.1	Einfluß der Reduktion auf die Katalysatoreigenschaften	13
2.2.2	"Formierung" von Fe-Katalysatoren	14
2.2.2.1	Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators	15
2.2.2.2	Untersuchung der Oberflächenvorgänge	17
2.3	Desaktivierungserscheinungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese und Langzeitstabilität	20
2.3.1	Desaktivierung durch Wachsbildung	22
2.3.2	Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese	23
2.3.3	Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Fischer-Tropsch-Katalysatoren	25
2.3.4	Veränderungen der Aktivität durch Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren	26
2.4	Selektive Vergiftung	27
2.4.1	Auswirkungen einer Vergiftung auf Aktivität und Selektivität	28
2.4.2	Erklärungsansätze zur vergiftenden Wirkung von Schwefel und Halogeniden bei Fischer-Tropsch-Katalysatoren	33
2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturauswertung	35
3.	Untersuchungsmethodik	41
3.1	Syntheseversuche	41
3.1.1	Untersuchungen am Standardkatalysator	42
3.1.2	Einfluß der Vorbehandlung	43
3.1.3	Synthese an vergifteten Katalysatoren	43
3.1.4	Anforderungen an die Versuchsanlage	46
3.2	Charakterisierung der Katalysatorproben	47

3.2.1	Oberfläche und Porenradienverteilung	48
3.2.2	Chemisorptionsmessungen	50
3.3	Zusammenfassung der Untersuchungsmethodik	51
4.	Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung	53
4.1	Syntheseanlage	53
4.2	Analytik	59
4.3	Apparaturen zur Untersuchung der Katalysatoren	62
4.4	Fehlerbetrachtung	66
5.	Bedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen	69
5.1	Bedingungen und Ergebnisse der Syntheseversuche	69
5.1.1	Oberblick über die Betriebsbedingungen	69
5.1.2	Ergebnisse der Reduktion der giftfreien Kontakte	76
5.1.3	Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung	77
5.1.4	Ergebnisse der Anfahrphasen giftfreier Kontakte	78
5.1.5	Synthesephase bei giftfreien Kontakten	80
5.1.6	Reduktion vergifteter Kontakte	83
5.1.7	Ergebnisse aus der Anfahrphase vergifteter Kontakte	83
5.1.8	Ergebnisse aus der Synthesephase vergifteter Katalysatoren	84
5.2	Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen	86
5.2.1	Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorproben	86
5.2.2	Vermessung der Oberfläche und des Porensystems	88
5.2.3	Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen	90
6.	Diskussion der Ergebnisse	94
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	95
6.1.1	Syntheseversuche	95
6.1.2	Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen	97
6.2	Einfluß von Umsatz und Temperatur auf die Produktverteilung	98
6.2.1	Abhängigkeit des Verbrauchsverhältnisses CO/H_2 von den Betriebsbedingungen	99
6.2.2	Bildung der gesättigten Produkte bei unterschiedlichen Umsätzen	102
6.2.3	Bildung der Olefine bei unterschiedlichen Umsätzen	102

6.2.3.1	Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenbildung vom Umsatz	102
6.2.3.2	Isomerenverteilung der C_4-Olefine in Abhängigkeit vom Umsatz	105
6.2.4	Kettenlängenverteilung als Funktion des Umsatzes	107
6.2.5	Abhängigkeit der Produktverteilung von der Synthesetemperatur	111
6.2.6	Einfluß von Stoff- und Wärmetransporteffekten	116
6.3	Entwicklung der Aktivität und der Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen	119
6.3.1	Bewertung der Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen	119
6.3.2	Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften	120
6.3.3	Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase	122
6.3.4	Einfluß der Betriebszeit auf die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung unterschiedlich vorbehandelter Kontakte	130
6.3.4.1	Untersuchung der Aktivitätsentwicklung	130
6.3.4.2	Entwicklung der Selektivitäten	132
6.3.4.3	Vergleich der Katalysatortypen	138
6.4	Synthese an vergifteten Katalysatoren	139
6.4.1	Vergleich mit dem Standardkatalysator	140
6.4.1.1	Vergleich der Ergebnisse der Reduktion	140
6.4.1.2	Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase	141
6.4.1.3	Vergleich der Syntheseergebnisse des Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes in der Synthesephase	146
6.4.2	Entwicklung der Aktivität und Selektivität vergifteter Kontakte nach abgeschlossener Formierung	150
6.4.3	Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift	154
6.4.3.1	Beeinflussung der Konvertierung	154
6.4.3.2	Auswirkungen der veränderten Gaszusammensetzung auf Aktivität und Selektivität	155
6.4.3.3	Zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten	159
6.5	Schlußfolgerungen und Ausblick	162
	Literaturverzeichnis	165
	Anhang	172

1. Einleitung und Problemstellung

Erdöl ist heute der wesentliche Rohstoff für den größten Teil der organisch-chemischen Industrie, daneben hat es auch Bedeutung für die Erzeugung anorganischer Produkte, so zum Beispiel bei der Ammoniaksynthese, die vom Synthesegas, das wiederum aus Erdöl gewonnen wird, ausgeht.

Da für die Zukunft - zum einen auf Grund der allmählichen Erschöpfung der Pessourcen, zum anderen aus politischen Gründen - eine weitere Verknappung und damit Verteuerung des Erdöls zu erwarten ist, können auf Kohle basierende Verfahren, die zu Chemierohstoffen führen, wieder an Bedeutung gewinnen.

Vor diesem Hintergrund sind die neueren Arbeiten zur Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese /1,2/) zu sehen. Eine Reihe von Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen /3-5/ zeigen, daß eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese, die als Produktschwerpunkt nicht mehr Treibstoffe, sondern Chemierohstoffe liefert, am ehesten wirtschaftlich konkurrenzfähig wäre. Besondere Bedeutung könnte eine Synthese gewinnen, die mit hoher Selektivität kurzkettige Olefine erzeugt.

Die Entwicklung einer solchen modifizierten Synthese muß eine Reihe von Gesichtspunkten berücksichtigen:

- Wahl eines geeigneten Reaktionssystems: Für die Durchführung der Synthese sind verschiedene technische Verfahren bekannt /6-9/, wobei derzeit nur die Festbettsynthese und das Flugstaubverfahren in Südafrika industriell betrieben werden. Die angegebene Literatur zeigt auf, in welcher Weise die Produktverteilung und die Wirtschaftlichkeit der Fischer-Tropsch-Synthese durch die Wahl des Verfahrens mitbestimmt wird.
- Optimierung der Betriebsbedingungen: Mit der Wahl der Verfahrensvariante ist ein gewisser Bereich der Betriebsbedingungen meist bereits vorgeschrieben. Dennoch ist, wenn

auch in eingeschränktem Maße, eine Optimierung der Betriebsparameter in Richtung auf eine hohe Selektivität für die Bildung kurzkettiger Olefine möglich. Die Wahl der Betriebsbedingungen muß auf der Grundlage der zur Verfügung stehenden thermodynamischen und kinetischen Daten erfolgen /6, 7, 10, 12/. Exakte kinetische Daten, die den Ablauf der Synthese beschreiben, können dann benutzt werden, um Produktverteilungen einer modifizierten Synthese in einem technischen Reaktor vorauszuberechnen /14/.

- Entwicklung geeigneter Katalysatoren: Bei Benutzung der bisher technisch eingesetzten Katalysatoren reichen die Möglichkeiten zur Verschiebung der Produktverteilung zu den kurzkettigen Olefinen durch Optimierung der Betriebsbedingungen und Wahl des Reaktionssystems nicht aus. Wesentliche Bedeutung kommt daher der Entwicklung hoch selektiver Katalysatoren zu.

In der neueren Literatur sind eine Reihe von Katalysatoren beschrieben, die gegenüber den herkömmlichen Kontakten ein in der gewünschten Richtung verschobenes Produktspektrum liefern /13, 15-19/. Dabei werden im allgemeinen die bekannten Fischer-Tropsch-aktiven Metalle wie Co und vor allem Fe mit Aktivatoren versetzt. Bei den Aktivatoren handelt es sich meist um die Metalle (beziehungsweise Metallverbindungen) der IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems. Als besonders geeignet erwiesen sich Ti, V, Mo, Zn und Mn. Die Zusätze vermindern im allgemeinen die Aktivität verglichen mit reinen Fe-Kontakten, die Produktverteilung wird aber wesentlich in Richtung auf die kurzkettigen Olefine verschoben.
In Tabelle 1.1 werden Syntheseergebnisse aus zwei technisch erprobten Verfahren mit Daten zur Produktverteilung, die an einem neu entwickelten Katalysator (unbekannter Zusammensetzung) gewonnen wurden, verglichen.
Der in der vorgelegten Arbeit benutzte Kontakt ist ein Fe/V-Katalysator, der im Vergleich zu den technisch angewandten Kontakten (siehe Tabelle 1.1) kurzkettige Olefine mit höherer Selektivität bildet.

Tabelle 1.1: Vergleich der Produktverteilung technisch angewandter Verfahren mit den Ergebnissen einer Gasphasensynthese an einem neu entwickelten Kontakt (nach Daten aus /13/)

Verfahren	Arge	Kellog	Neuentwickelter Kontakt
T [°C]	220-240	320-340	280
P [bar]	26	22	10
H_2:CO	1.7:1	3:1	1:1
Produktverteilung [Gew.-%]			
CH_4	7.8	13.1	17.0
C_2H_4	0.7	4.4	17.1
C_3H_6	3.9	12.8	25.5
C_4H_8	2.5	10.0	13.6
Alkane C_2-C_4	7.1	12.4	6.8
C_5^+	76.0	47.3	19.9

* Enthält die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte

In Zusammenhang mit der Auswahl der Katalysatoren muß ihre Vorbehandlung vor dem Einsatz zur Synthese beachtet werden. Die Vorbehandlung kann sowohl die Aktivität als auch die Selektivität für die Bildung der unterschiedlichen Produkte beeinflussen. Daneben kann die Vorbehandlung auch wesentlich die Langzeitstabilität eines Kontaktes mitbestimmen. Die Vorbehandlung umfaßt im allgemeinen die Reduktion des Katalysators und eine Formierung oder Carburierung genannte Anfahrphase, in der der Katalysator bereits dem Synthesegas ausgesetzt ist. Darüber hinaus sind noch weitere Vorbehandlungsprozeduren aus der Literatur bekannt. Eine eingehende Auswertung der Literatur zum Thema Vorbehandlung findet sich in Kapitel 2.2.

Über die bereits behandelten Möglichkeiten zur Verschiebung der Produktverteilung hinaus soll auf eine weitere Methode, die "partielle" oder "selektive Vergiftung", eingegangen werden. Die selektive Vergiftung kann, wenn ein geeignetes Katalysatorgift zur Verfügung steht, bei komplexen Reaktionen

angewandt werden. Das Gift muß gezielt bestimmte Reaktionsschritte behindern, so daß unerwünschte Produkte weniger oder überhaupt nicht gebildet werden. Diese Vorgehensweise ist für die Fischer-Tropsch-Synthese in der Literatur bereits beschrieben. Einen Überblick zu der Thematik gibt die Arbeit von Madon und Shaw /20/, die vor allem die vergiftende Wirkung von Schwefel oder Schwefelverbindungen beschreibt und diskutiert. Daneben wird die selektive Vergiftung durch Halogenide bei der Fischer-Tropsch-Synthese beschrieben. Bei Eisenkatalysatoren führen beide Gifte zu einer Verschiebung der Produktverteilung zu kurzkettigen Olefinen.

In der vorgelegten Arbeit wird zunächst das Syntheseverhalten eines Katalysators auf Fe/V-Basis, der mit guter Selektivität kurzkettige Olefine erzeugt, eingehend untersucht. Dabei ist unter dem Begriff Syntheseverhalten zu verstehen:

- Zeitliche Entwicklung der Aktivität und Selektivität während einer Anfahrphase (Formierung) und unter Synthesebedingungen
- Einfluß der Synthesebedingungen auf die Produktverteilung
- Einfluß der Vorbehandlung (Reduktion, Formierung) auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Kontaktes

Zur Durchführung der Syntheseversuche war eine geeignete kontinuierlich zu betreibende Versuchsanlage zu erstellen.
Zum Verständnis der beobachteten Einflüsse und Abhängigkeiten wurden ausgewählte Katalysatorproben physikalisch (Oberflächenbestimmung) und durch Chemisorptionsmessungen mit Reaktionsteilnehmern charakterisiert, um Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Kontaktes und seinem Syntheseverhalten zu finden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war eine genauere Untersuchung der selektiven Vergiftung des Katalysators. Durch eine detaillierte Auswertung der beobachteten Auswirkungen einer Vergiftung mit Chlor wird im Zusammenhang mit der Charakterisierung entsprechender Katalysatorproben ein Beitrag zum Verständnis der selektiven Vergiftung in der Fischer-Tropsch-Synthese geleistet.

2. Stand des Wissens - Auswertung der Literatur

Der gegenwärtige Kenntnisstand über die Fischer-Tropsch-Synthese wird, soweit er für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, in den folgenden Abschnitten erläutert.

- Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese:
  Die wichtigsten zur Zeit diskutierten Vorstellungen zum Mechanismus der Synthese werden zusammengefaßt.
- Vorbehandlung der Katalysatoren:
  Es wird ein Oberblick über die Methoden zur Vorbehandlung und deren Auswirkungen auf Aktivität und Selektivität gegeben.
- Langzeitverhalten der Katalysatoren:
  Die in der Literatur enthaltenen Aussagen zur Langzeitstabilität der Fischer-Tropsch-Katalysatoren und zu Desaktivierungserscheinungen werden ausgewertet. In diesem Zusammenhang wird auch das Problem der Kohlenstoffabscheidung behandelt.
- Selektive Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren:
  Hier wird vor allem die selektive Vergiftung durch Halogenide behandelt, wobei der Einfluß auf die Produktverteilung und die in der Literatur enthaltenen Hinweise zur Wirkungsweise des Giftes ausgewertet werden.

2.1 Zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Auswertung der Literatur beschränkt sich auf drei wesentliche zur Zeit diskutierte Mechanismen. Darüber hinausgehende Informationen über weitere, modifizierte Mechanismen können Übersichtsartikeln /6, 7/ entnommen werden. Die drei Mechanismen werden nicht eingehend diskutiert (vergl. dazu die jeweils angegebene Originalliteratur); vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit wird vor allem die Bildung der Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Informationen über die Mechanismen werden dann dazu benutzt, ein stark vereinfachtes Reaktionsschema aufzustellen, das zeigt, welchen Komponenten des Produktspektrums die Rolle von Zwischenprodukten zukommt und welche Komponenten als Endprodukte zu betrachten sind. Abbildung 2.1 gibt einen vereinfachten Oberblick über die vorgestellten Mechanismen.

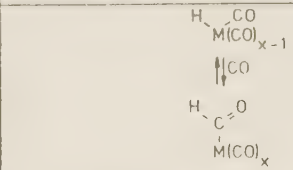
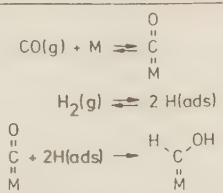
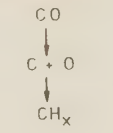
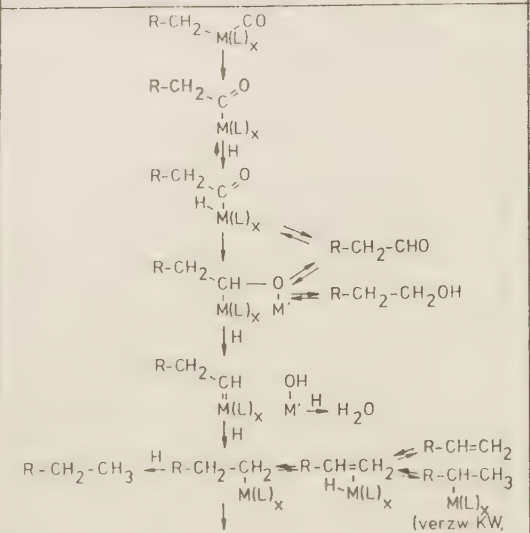
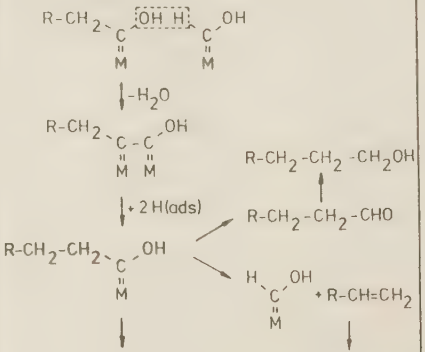
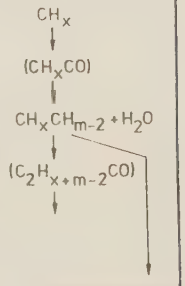
	CO-Insertion (vereinfacht nach [21 - 23])	Kondensationsmechanismus [26 - 27]	Carbidmechan [40 - 42]
Ketten-start			
Ketten fortpflanzung			

Abbildung 2.1 : Mechanistische Vorstellungen zur Fischer - Tropsch - Synthese

2.1.1 CO-Insertion

Nach dem CO-Insertionsmechanismus /21-23/ (siehe Abbildung 2.1) wird beim Kettenstart in eine Metall-Wasserstoffbindung ein am selben aktiven Zentrum carbonylartig gebundenes CO eingeschoben, analog wird im Kettenfortpflanzungsschritt jeweils eine CO-Einheit in eine Metall-Alkylbindung eingeschoben. Eine Desorption des Oberflächenkomplexes verbunden mit einer partiellen Hydrierung führt zu der Bildung von Aldehyden. Eine partielle Hydrierung des Oberflächenkomplexes ohne Desorption führt zu einer Struktur, in der das C-Atom und das O-Atom der eingeschobenen CO-Gruppe an verschiedene Zentren gebunden sind. Die Autoren vermuten, daß das O-Atom dabei zum Beispiel an Alkali, das bei Fischer-Tropsch-Kontakten häufig als Promotor zugegen ist, gebunden sein kann. Bei der Desorption dieses Komplexes werden Aldehyde gebildet. Läuft die Desorption bei gleichzeitiger Hydrierung ab, so erhält man Alkohole.

Neben der Desorption ist auch ein Bruch der C-O-Bindung möglich. Nach der Aufnahme von Wasserstoff erhält man eine adsorbierte Alkylgruppe. Die Alkylgruppe kann unter H-Obertragung auf das Metall in eine olefinische Zwischenstufe übergehen, die dann entweder als Olefin desorbiert oder über eine Isomerisierung zu methylverzweigten Produkten oder zu 2-Olefinen führt. Eine Desorption der Alkylgruppe unter Wasserstoffaufnahme ergibt Paraffine.

Die Olefine nehmen im Ablauf der Synthese eine besondere Rolle ein /24, 25/. Untersuchungen mit Äthylen und mit längerkettigen ^{14}C-markierten Olefinen zeigten, daß die Olefine an Kettenstart, -verlängerung und -abbruch teilnehmen können. Weiterhin werden die Olefine zu Paraffinen hydriert. 1-Olefine können zu 2-Olefinen isomerisiert werden. Umlacerungen d. Kohlenstoffgerüstes wurden nicht beobachtet. Die Paraffine nehmen an keinen weiteren Reaktionen teil.

2.1.2 Kondensationsmechanismus

Nach dem von Anderson et al. entwickelten Kondensationsmechanismus /26-28/ wird als Startreaktion die Bildung eines enolischen Oberflächenkomplexes aus adsorbiertem CO durch Reaktion mit adsorbiertem Wasserstoff angenommen. Eine Stütze für den Mechanismus bilden Adsorptionsmessungen mit CO und H_2, die auf einen stöchiometrischen Komplex hinweisen, sowie Berechnungen von Bindungsenergien und Elektronenstruktur dieses Komplexes, die zeigen, daß die Struktur stabil sein sollte /29-31/.

Zwei solche Primärkomplexe werden durch Kondensation verknüpft, so daß ein an zwei benachbarten aktiven Zentren adsorbierter Komplex entsteht. Durch Hydrierung wird eine Metall-Kohlenstoffbindung gebrochen, es bildet sich wieder ein enolischer Komplex, der mit einem weiteren Primärkomplex unter Kettenverlängerung reagieren kann. Die Desorption eines enolischen Komplexes führt zu einem Aldehyd oder durch Hydrierung zu einem Alkohol.

Unter Rückbildung eines Primärkomplexes wird aus dem enolischen Komplex ein Olefin freigesetzt, das durch Hydrierung in ein Paraffin übergehen kann. Wird der Adsorptionskomplex zuerst partiell hydriert, so ist auch eine Kettenverzweigung möglich. Den Olefinen kommt nach diesem Mechanismus die Rolle von Zwischenprodukten zu.

2.1.3 Mechanismen mit carbidischen Zwischenstufen

Bereits erste Vorstellungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese gingen von einer CO-Dissoziation aus /32, 33/, als Zwischenstufen der Synthese wurden Carbide postuliert, die durch Hydrierung in Kohlenwasserstoffbausteine überführt werden. In der neueren Literatur werden diese Annahmen von einigen Autoren wieder aufgegriffen.

Bei Nickel-, Kobalt- und Rutheniumkatalysatoren wurde von verschiedenen Autoren beobachtet, daß nach einer Vorbehandlung des Kontaktes mit CO beziehungsweise auch mit CO/H_2-Gemischen eine aktive Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche des Katalysators entsteht, die mit Wasserstoff schnell zu

Methan hydriert wird und die zum Teil auch zu höheren Kohlenwasserstoffen (im allgemeinen bis etwa C_4) führt /34 - 38/.

Ausgehend von carbidischen Oberflächenstrukturen wurden unter anderem von Sachtler et al. /39/ und Ponec und Mitarbeitern /40 - 42/ Mechanismen zur Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt.

Ponec et al. /40 - 42/ schlagen als Startreaktion eine dissoziative Adsorption von CO vor. Der entstehende Kohlenstoff wird mit Wasserstoff zu einer CH_x-Spezies umgesetzt. Die Kettenfortpflanzung geschieht durch Insertion von CO in die Bindung zwischen Katalysatoroberfläche und dem Kohlenstoff der CH_x-Einheit. Es folgt wieder eine Hydrierung, die zu $CH_{(x+m-2)}$ führt (vergl. Abbildung 2.1). Jede der entstehenden C-H-Spezies kann entweder durch CO-Insertion verlängert werden oder unter Hydrierung in desorbierbare Produkte überführt werden.

Nach Sachtler /39/ sind am Kettenaufbau nur C-H-Spezies beteiligt. Es wird angenommen, daß beispielsweise eine adsorbierte CH_3-Gruppe auf eine adsorbierte CH_2-Einheit springt und so eine adsorbierte C_2H_5-Gruppe gebildet wird (vergl. Abbildung 2.2).

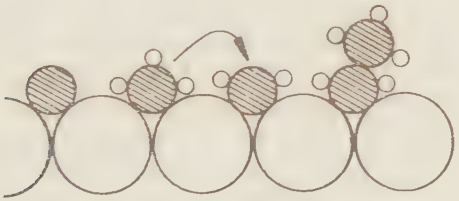


Abbildung 2.2: Mechanismus nach Sachtler /39/

In gleicher Weise soll dann der weitere Kettenaufbau erfolgen. Auch Bennett et al. /48/ gehen davon aus, daß CH_x-Spezies den Kettenaufbau bewirken, geschwindigkeitsbestimmend soll dabei die Hydrierung der Oberflächencarbide sein.

Andere Autoren /46/ nehmen in einer weiteren Variante des Carbid-Mechanismus' an, daß die Hydrierung von Oberflächencarbiden nur zu Methan führt. Für das Kettenwachstum wird vorausgesetzt, daß das Oberflächencarbid mit Wasser zu einer Hydroxispezies reagiert. Die Hydroxiverbindungen bilden dann nach einem Kondensationsmechanismus längerkettige Produkte.

Neben den Parallelen zur Methanisierung werden zunehmend durch oberflächenspektroskopische Methoden weitere Hinweise auf einen möglichen Ablauf der Synthese nach einem Carbidmechanismus gefunden /43-45/. Durch Auger-Spektroskopie und XPS-Untersuchungen wurden auf der Oberfläche von Fe-Folien und von Fe (110)-Einkristallflächen, die Synthesebedingungen ausgesetzt waren, unter anderem carbidischer Kohlenstoff und eine CH_x-Phase nachgewiesen, die durch Hydrierung leicht entfernt werden konnten.

2.1.4 Entwicklung eines vereinfachten Reaktionsschemas

Wie bereits erwähnt, werden die vorgestellten Mechanismen nicht bezüglich ihrer Gültigkeit bei der Beschreibung der Fischer-Tropsch-Synthese miteinander verglichen und diskutiert. Im folgenden wird jedoch versucht, ein vereinfachtes Reaktionsschema aus den Aussagen der mechanistischen Untersuchungen zu entwickeln, das die einzelnen beobachtbaren Produkte als Zwischen- oder Endprodukte kennzeichnet (siehe Abbildung 2.3). Die sauerstoffhaltigen Produkte werden dabei ausgenommen, außerdem wird das Schema auf den Bereich C_1 bis C_4 beschränkt, da in der vorliegenden Arbeit diese Produkte detailliert analysiert werden.

Das aufgezeichnete Reaktionsschema beruht auf den folgenden Annahmen:

- Der Kettenstart erfolgt durch Obergang von CO in eine kohlenstoffhaltige Oberflächenspezies C_1^*, über deren Zusammensetzung und Natur hier keine Aussage getroffen wird.

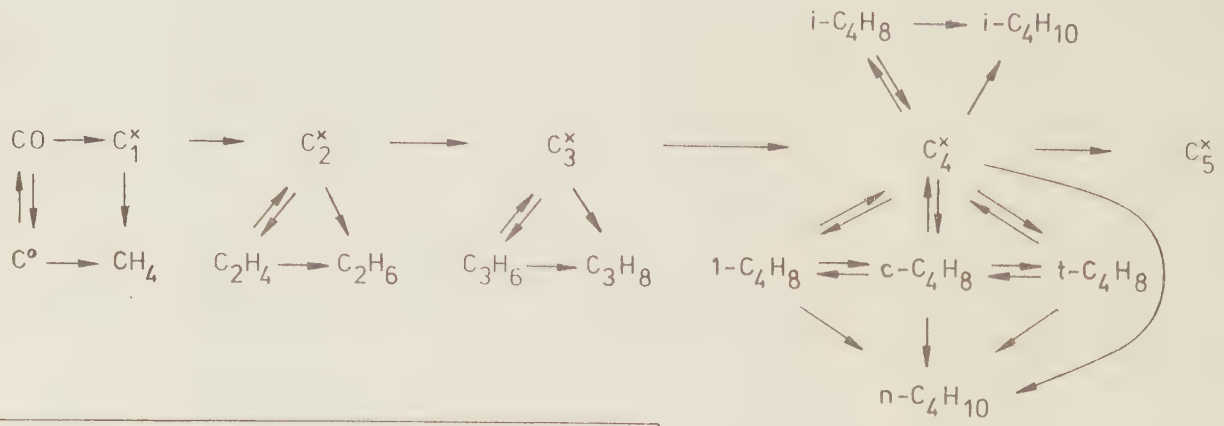


Abbildung 2.3 : Vereinfachtes Reaktionsschema

- Die Kettenfortpflanzung an der Oberfläche geht durch Anfügen von C_1-Einheiten vor sich.
- Aus der C_1^*-Spezies kann Methan gebildet werden. Für den Weg zum Methan steht möglicherweise eine alternative Reaktionssequenz zur Verfügung, wobei als Zwischenstufe eine kohlenstoffhaltige Einheit auftreten kann, die sich von den Komplexen, die den Kettenaufbau bewirken, unterscheidet /46/. Die Bildung von Methan durch die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe wird hier vernachlässigt.
- Die Desorption eines Oberflächenkomplexes einer bestimmten Kettenlänge führt zu unterschiedlichen Produkten, bei C_2 und C_3 sind das jeweils der ungesättigte und der gesättigte Kohlenwasserstoff.
- Bei C_4 muß die Bildung der verschiedenen Isomeren berücksichtigt werden. Nach dem CO-Insertionsmechanismus werden die geradkettigen und die verzweigten Produkte aus unterschiedlichen Oberflächenkomplexen gebildet, die jedoch ineinander umwandelbar sind. Daher wird im Schema vereinfachend nur eine C_4^*-Spezies aufgeführt. Auch hier können durch Desorption wieder die verschiedenen gesättigten und ungesättigten Isomeren gebildet werden.
- Die Bildung der Olefine wird als reversibel betrachtet, da von verschiedenen Autoren /24, 25, 28, 47/ beobachtet wurde, daß die Olefine am Kettenstart und -wachstum beteiligt sein können. Bei den Paraffinen ist das nicht der Fall, sie können als Endprodukte angesehen werden.
- Die Olefine können unter Synthesebedingungen zu Paraffinen weiter hydriert werden /24, 25/.
- Bei den längerkettigen Olefinen kann eine Doppelbindungsisomerisierung eintreten /24, 25/, eine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüstes wurde dagegen nicht beobachtet.

Eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese mit dem Ziel, mit hoher Selektivität kurzkettige Olefine zu erzeugen, sollte

auf Grund dieser Überlegungen an einem Katalysator durchgeführt werden, bei dem

- die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit niedrig ist,
- die Olefine leicht desorbieren,
- die Hydrieraktivität gering ist.

Darüber hinaus sollten auch die Betriebsbedingungen der Synthese so gewählt werden, daß das Kettenwachstum und die Hydrierung der Olefine eingeschränkt werden. In der Diskussion der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden geeignete Synthesebedingungen für den hier benutzten Katalysator herausgearbeitet.

2.2 Einfluß der Vorbehandlung auf die Katalysatoreigenschaften

Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Eisenbasis werden im allgemeinen in einer oxidischen Form hergestellt. Bevor sie zur Synthese eingesetzt werden, werden sie einer Vorbehandlung unterworfen, die meist in einer Reduktion mit Wasserstoff und einer "Formierung" oder "Carburierung" mit CO oder dem Synthesegasgemisch besteht. Die zu beobachtenden chemischen und physikalischen Veränderungen der Katalysatoren während dieser Behandlung werden im folgenden zusammengefaßt.

2.2.1 Einfluß der Reduktion auf die Katalysatoreigenschaften

Anderson und Mitarbeiter /49, 50/ stellten fest, daß die vollständige Reduktion eines Schmelzkatalysators auf Eisenbasis zur Bildung einer ausgeprägten Porenstruktur führt. Die Porosität der Katalysatorteilchen erreichte 45 %. Die Autoren stellten weiter fest, daß bei einer Reoxidation die Oberfläche und das Porenvolumen wieder abnehmen. Sie führen ihre Beobachtungen auf eine Glättung der Oberfläche durch die Oxidation zurück. Weiterhin nehmen sie an, daß durch die Ausbildung der Oxidschicht sehr feine Poren verschlossen werden.

Bei einem Fe-Ammoniaksynthesekatalysator, der von seiner Zusammensetzung her einem Fischer-Tropsch-Kontakt vergleichbar ist, wurde beobachtet /51/, daß die spezifische Oberfläche bis zu einem Reduktionsgrad von 96 % mit fortschreitender Reduktion zunimmt. Danach geht die Reduktion nur sehr langsam weiter, wobei die Oberfläche wieder etwas abnimmt.

Die Oberfläche des Katalysators hängt nicht nur vom Reduktionsgrad, sondern auch von der Reduktionstemperatur ab /52/. Bei vollständiger Reduktion geht die Oberfläche mit steigender Reduktionstemperatur zurück. Ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling führte die Reduktion bei 400 °C zu einer Oberfläche von 15.7 m^2/g, bei 625 °C erhielten die Autoren einen Kontakt mit einer Oberfläche von 1.6 m^2/g.

Vergleichbare Beobachtungen wurden an einem Eisen-Manganoxid-Katalysator gemacht /53/. Die Reduktion bei 300 °C führte zu einer Oberfläche von 13.4 m^2/g und einem mittleren Porendurchmesser von 4.6 nm, während die entsprechenden Werte bei 500 °C 10.4 m^2/g und 3.8 nm betragen. Außerdem wurde festgestellt, daß die Aktivität des bei 300 °C reduzierten Kontaktes erheblich höher war als die des bei 500 °C reduzierten. Der Aktivitätsunterschied konnte nicht nur auf die unterschiedlichen Oberflächen zurückgeführt werden. Es wurde angenommen, daß die Zahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit bei der höheren Reduktionstemperatur kleiner war. Zwischen den beiden Katalysatortypen wurden auch Unterschiede in der Selektivität beobachtet, es konnte jedoch nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob diese Unterschiede katalysatorbedingt waren oder durch die verschiedenen Betriebsbedingungen verursacht wurden.

2.2.2 "Formierung" von Fe-Katalysatoren

Die Auswertung der Literatur zu diesem Themenbereich erfolgt in zwei Abschnitten. Zunächst wird eine Obersicht über die Arbeiten gegeben, die sich mit Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators (der "bulk-Phase") befassen und zum Teil auch auf damit verbundene physikalische Veränderungen hinweisen. Im zweiten Teil werden vor allem neuere Un-

tersuchungen vorgestellt, die mit Hilfe spektroskopischer Methoden Vorgänge an der Katalysatoroberfläche beschreiben, die zu beobachten sind, wenn Eisen als Katalysator dem Synthesegas ausgesetzt wird.

2.2.2.1 Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators

Die Literatur zu diesem Bereich ist sehr umfangreich; der Kenntnisstand wird daher anhand einiger ausgewählter Arbeiten dargestellt. Eine gute Obersicht über die verschiedenen auftretenden kristallinen Phasen im System Fe-C-O und deren Eigenschaften findet sich in einer Arbeit von Hofer /54/.

Kölbel und Mitarbeiter /55, 56/ untersuchten die Formierung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren ausgehend von Fe_2O_3; die Kontakte wurden vorher keiner Reduktion unterworfen. Die Autoren stellten fest, daß das Fe_2O_3 in ein Gemisch aus Fe, Fe-Carbiden und Fe_3O_4 überführt wird. Eine etwa stationäre Zusammensetzung des Katalysators wurde erst nach ungefähr 400 Stunden erreicht. Wichtig für eine konstante Daueraktivität ist eine relativ hohe Formierungstemperatur. Während der ersten Synthesewoche wurde beobachtet, daß das Katalysatorgefüge erheblich aufgetrieben wurde, das Porenvolumen des Katalysators nahm zu. Die Autoren führten das auf eine Kohlenstoffablagerung und auf die Wirkung von Syntheseprodukten zurück. Der erwartete Einfluß einer Sinterung des Kontaktes wurde durch diesen Effekt überkompensiert.

Shultz, Anderson et al. /49, 50, 57-59/ befassen sich in einer Reihe von Arbeiten mit den chemischen und physikalischen Veränderungen des Katalysators während der Anfahrphase. Ausgehend von α-Fe /57/ stellten sie während der ersten Tage unter Synthesebedingungen fest, daß auf Kosten des metallischen Eisens zunächst vor allem Hägg-Carbid gebildet wird. Im weiteren Verlauf nimmt dann Magnetit erheblich zu. Der Eisenanteil nimmt weiter leicht ab. Auch die Carbidphase geht nach Durchlaufen eines Maximums wieder zurück. Die Autoren führen außerdem noch eine weitere Phase auf, die sie als nichtmagnetisches Eisen bezeichnen. Möglicherweise ist

dieser Anteil, der sich aus einer Differenzbildung zwischen der Gesamtmenge an Fe und den nachgewiesenen Fe-Anteilen in den verschiedenen Phasen ergibt, auf eine nicht ausreichende Analysenmethodik zurückzuführen (thermomagnetische Messungen mit zu geringen Feldstärken) /57/. Die Verschiebungen in der Phasenzusammensetzung werden folgendermaßen erklärt. Die Carbidbildung aus α-Fe ist gegenüber der Oxidation zu Magnetit kinetisch begünstigt, so daß zu Beginn hohe Carbidanteile auftreten. Magnetit nimmt dann zwar stetig, aber relativ langsam zu, da das Carbid einer Reoxidation gut widersteht. Ähnliche Beobachtungen gelten für zu Nitriden umgesetzte Katalysatoren /58/. In einer weiteren Arbeit /59/ wurde als Hauptphase Magnetit beobachtet. Die starke Oxidation wurde als eine Folge der Porendiffusionshemmung der Reaktion erklärt. Durch die Diffusionslimitierung sind im Inneren des Katalysators die Verhältnisse H_2O/H_2 und CO_2/CO relativ hoch, so daß die Hauptmasse des Katalysators einer stark oxidierenden Umgebung ausgesetzt ist. Weiterhin stellten die Autoren fest, daß unter Synthesebedingungen die Oberfläche des Katalysators erheblich abnimmt (14.8 m^2/g beim reduzierten Kontakt, 0.7-1 m^2/g im Betrieb). In weiteren Arbeiten wurde festgestellt /49, 50/, daß die Bildung von Carbiden zu einer Ausdehnung der Katalysatorpellets führt. Außerdem werden das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser größer, die Oberfläche bleibt jedoch praktisch unverändert.

Pichler und Schulz /21/ sowie Malan et al. /60/ beschreiben die Phasenveränderungen ausgehend von α-Eisen ähnlich wie Anderson und Mitarbeiter. Auch sie beobachten eine drastische Abnahme des metallischen Eisens. Neben der Bildung von Hägg-Carbid und Magnetit finden sie zu Beginn eine pseudo-Cementit-Phase, die aber nur vorübergehend auftritt. α-Fe bleibt in geringem Maße neben Magnetit und Hägg-Carbid erhalten.

Verschiedene russische Autoren /61, 62/ beschreiben Untersuchungen an bei extrem hoher Temperatur (1000 °C) reduzierten Eisenkontakten. Die frisch reduzierten Katalysatoren sind zunächst inaktiv und entwickeln erst unter Synthesegas allmählich Aktivität. Die Autoren nehmen an, daß die aktive Ober-

fläche aus einem Nebeneinander verschiedener Phasen besteht, die durch Carbidbildung, Hydrierung der Carbide, Oxidation des Eisens mit H_2C, Reduktion der Eisenoxide mit CO und andere Reaktionen gebildet werden.

In einer neueren Arbeit untersuchen Sancier, Isakson und Wise die Vorgänge bei der Carburierung von Fe-Katalysatoren /63/. Im System Fe/CO/H_2 unterscheiden sie fünf wesentliche Carburierungsreaktionen:

- Bildung von Fe_2C_{hcp} (hexagonal dichtest gepackt)
- Bildung von Fe_2C (Hägg, Curie-Temperatur θ = 540 K)
- Bildung von Fe_2C (Hägg, θ = 520 K)
- Bildung von Fe_3C (Cementit)
- Bildung von Fe_3O_4 (Magnetit)

Zwischen den verschiedenen Phasen sind zum Teil Umwandlungsreaktionen möglich. Die Carburierung des Katalysators kann in vier Phasen unterteilt werden:

- Dissoziative Adsorption von CO
- Diffusion von C in die Katalysatormasse unter Bildung verdünnten Eisencarbides
- Vervollständigung der Carbidbildung
- Aufbau freien Kohlenstoffs

Die Kohlenstoffabscheidung führt zu einem Auftreiben des Kontaktes.

2.2.2.2 Untersuchung der Oberflächenvorgänge

Neuere Arbeitsmethoden, vor allem verschiedene spektroskopische Verfahren /64-66/, erlauben es in zunehmendem Maße, auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche zu untersuchen. Im folgenden sind die Ergebnisse einiger Arbeiten, die Aussagen über die Oberflächenvorgänge während der Formierungs- oder Carburierungsphase zulassen, zusammengestellt.

Weisz und Karn /67/ untersuchten die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit während der Fischer-Tropsch-Synthese an

reinem Eisen. Sie stellten während einer Versuchsdauer von 350 Stunden fest, daß die Austrittsarbeit zunächst mit fortschreitender Zeit kleiner wird und dann etwa konstant bleibt. Zu Beginn des Versuches zeigte das Eisen keinerlei Aktivität, erst nach einiger Zeit konnte über Zeiträume von jeweils 20 h, in denen das System als Satzreaktor betrieben wurde, ein Umsatz festgestellt werden. Die Autoren beobachteten, daß zu Beginn der Untersuchungen die Paraffinbildung mit der Betriebszeit zunahm und dann konstant blieb. Die Olefinbildung durchläuft ein Maximum, gegen Ende der Versuchsdauer sind keine Olefine mehr nachweisbar. Die Kettenlänge der Produkte nimmt mit fortlaufender Zeit ab.

Butt, Schwartz et al. /68, 69/ untersuchten die Carburierung von Fe/SiO_2-Trägerkatalysatoren. Ausgehend von einem zu 94 % reduzierten Kontakt konnte bereits nach 90 min unter Synthesebedingungen durch Mössbauer-Spektroskopie kein metallisches Eisen mehr nachgewiesen werden. Statt dessen trat eine Eisencarbidphase auf. Parallel zur Carburierung nahm die Aktivität des Katalysators zu, wobei vor allem Methan gebildet wurde. Nach etwa 60 min erreicht das Katalysatorsystem einen stationären Zustand. Der Anteil der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe und der Paraffingehalt der Produkte ist hier höher als in der Carburierungsphase. Für den Ablauf der Carburierung entwickelten die Autoren das folgende Reaktionsschema:

$$CO \longrightarrow CO_s \longrightarrow C_s + O_s$$

$$C_s + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4$$

$$C_s + 2\,Fe \longrightarrow Fe_2C$$

$$O_s + 2\,H_s \longrightarrow H_2O$$

$$O_s + CO_s \longrightarrow CO_2$$

CO wird zunächst molekular adsorbiert und zerfällt dann zu adsorbiertem Kohlenstoff und adsorbiertem Sauerstoff. Der Kohlenstoff kann mit H_2 zu Methan oder mit Fe zu Fe_2C abreagieren. Der adsorbierte Sauerstoff geht mit adsorbiertem Wasserstoff in H_2O über, mit adsorbiertem CO kann er auch CO_2 bilden.

Bonzel et al. /43-45/ untersuchten die CO-Hydrierung an Fe-Folien und Fe (110)-Flächen mit Hilfe der Auger-Spektroskopie und der Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (XPS). Die Autoren unterscheiden insgesamt zwischen drei kohlenstoffhaltigen Schichten: eine carbidische Schicht, eine graphitische Schicht und eine Schicht, die eine CH_x-Spezies enthält. Die CH_x-Spezies hat ähnliche Eigenschaften wie hydrierter Carbid-Kohlenstoff. Außerdem ist noch molekular adsorbiertes CO nachweisbar.

Der carbidische Kohlenstoff kann durch Hydrieren leicht in die CH_x-Phase überführt werden, CO aus der Gasphase ist dazu nicht erforderlich. Die CH_x-Phase ist relativ instabil und kann durch Hydrieren leicht entfernt werden. Der graphitische Kohlenstoff ist nur schwer hydrierbar. Die Autoren beobachteten, daß zu Beginn der Syntheseversuche die Hydriergeschwindigkeit des CO stark zunimmt. Sie führen das auf die parallel dazu verlaufende Ausbildung der carbidischen Schicht zurück. Eine nachfolgende Desaktivierung wird durch graphitischen Kohlenstoff verursacht. Auch Bennett et al. /48/ beobachteten nach der Synthese auf Fe-Oberflächen Kohlenstoff mit graphitähnlicher Bindungsenergie.

Nach Delgass und Mitarbeitern /70, 71/ treten ausgehend von einem Eisenträgerkatalysator (100 % Reduktionsgrad) während einer Zeit von 6 h unter Synthesebedingungen nacheinander verschiedene Carbidphasen auf. Die Aktivität des Katalysators entwickelt sich parallel zur Bildung der Carbide. Die Selektivität für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe steigt mit dem Carbidgehalt. Das gleiche gilt für das Paraffin/Olefin-Verhältnis. Diese Effekte müssen nicht unbedingt durch die Eigenschaften des Katalysators bewirkt werden, unter Umständen ist die Erhöhung des Umsatzes mit steigender Aktivität dafür verantwortlich. Die Hydrierung der Oberflächen- und der "Bulkphasen"-Carbide verläuft langsamer als die Fischer-Tropsch-Synthese an diesen Katalysatoren.

Die Hydrierung der Carbide liefert nur Methan. Untersuchungen der Synthese an Fe-Pulver (XPS- und SIMS-Untersuchungen) zeigten, daß gebildeter Kohlenstoff unter Carbidbildung sehr schnell aufgenommen wird. Parallel dazu erfolgt eine Aktivitätssteigerung, außerdem werden gesättigte Kohlenwasserstoffe mit höherer Selektivität gebildet. Wird freier Kohlenstoff auf der Carbidoberfläche abgeschieden, so geht die Aktivität um mehr als 50 % zurück, gleichzeitig wird die Produktverteilung zu kürzeren Kohlenwasserstoffen verschoben.

Dwyer und Somorjai /72/ fanden, daß bei einer Beaufschlagung einer Eisenoberfläche mit Synthesegas unter Kohlenwasserstoffbildung die Oberfläche sehr schnell mit einer Monoschicht einer kohlenstoffhaltigen Spezies belegt wird, die die eigentliche aktive Oberfläche zu sein scheint. Eine stärkere Kohlenstoffbelegung führt zu Aktivitätsverlusten und verstärkter Methanbildung.

Lohrengel /73/ untersuchte unter anderem die Adsorption von CO an Eisen. Er stellte fest, daß CO zunächst molekular adsorbiert wird und dann unter Dissoziation weiterreagiert. Bei höheren Drücken und Temperaturen oberhalb 150 °C werden mit CO und CO/H_2-Gemischen an Eisen oxidische und carbidische Phasen gebildet. Nach einiger Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht. Erst bei Temperaturen oberhalb 300 °C erfolgt eine Abscheidung von Kohlenstoff, die durch eine wasserstoffbehandlung bei hohen Temperaturen nicht mehr vollständig entfernt werden kann.

2.3 Desaktivierungserscheinungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese und Langzeitstabilität

Im Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese ergeben sich eine Reihe von Vorgängen, die zu einer Desaktivierung des Katalysators beitragen können. Allgemein wird zwischen drei Möglichkeiten der Desaktivierung unterschieden.

- Desaktivierung durch Vergiftung:
  Hier werden die aktiven Zentren des Katalysators durch Chemisorption eines Giftes, das häufig als Verunreinigung in geringer Konzentration ins Reaktionssystem eintritt, blokkiert.

- Desaktivierung durch Verschmutzung:
  Hierunter versteht man häufig die Belegung des Katalysators mit unerwünschten Nebenprodukten der Reaktion. Bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen führt häufig die Koksbildung zur Desaktivierung. Der Kohlenstoff kann dabei entweder einzelne aktive Zentren belegen oder ganze Poren oder Porensysteme verschließen, die dann für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

- Desaktivierung durch Alterung:
  Die Alterung von Katalysatoren führt meist zu Oberflächenverlusten, entweder auf Grund von Sinterungsvorgängen oder durch Phasenumwandlungen im Katalysator.

Pichler /74/ stellte eine Reihe von Möglichkeiten zusammen, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese zur Desaktivierung führen können. Er unterscheidet:

- Wachsbildung:
  Hochmolekulare Wachse, die im Verlauf der Synthese gebildet werden, können die Poren des Kontaktes füllen und seine Oberfläche belegen, so daß eine zusätzliche Hemmung des Stofftransportes den Ablauf der Reaktion beeinträchtigen kann.

- Kohlenstoffbildung:
  Kohlenstoff kann bei der Fischer-Tropsch-Synthese durch das Boudouardgleichgewicht aus CO entstehen.

$$2\ CO \rightleftharpoons CO_2 + C$$

  Außerdem können die Produkte der Synthese zu stark kohlenstoffhaltigen Polymeren weiterreagieren, die ebenfalls zu einer Verschmutzung des Katalysators beitragen. Die Bildung von Oberflächenkohlenstoff wurde teilweise schon unter Kapitel 2.2.2 beschrieben.

- Sinterung:
  Hier ist zum einen die Sinterung des Katalysatorgefüges auf Grund der Beanspruchung durch die Synthesebedingungen zu beachten. Weiterhin können die Phasenumwandlungen, die im Verlauf der Synthese im Katalysator ablaufen können, zur Sinterung beitragen (vergl. auch Kapitel 2.2.2).

Über diese drei wesentlichen Punkte hinaus nennt Pichler die Salzbildung der Katalysatorkomponenten mit Carbonsäuren aus der Synthese und die Bildung flüchtiger Carbonyle als mögliche Ursachen für eine Desaktivierung.

Die Phasenveränderungen während der Synthese können nicht nur eine Sinterung des Kontaktes bewirken, sondern auch durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung zur Desaktivierung beitragen. Im folgenden wird die Literatur in Hinblick auf die oben genannten Punkte ausgewertet. Die Desaktivierung durch Vergiftung wird getrennt in Abschnitt 2.4 behandelt.

2.3.1 Desaktivierung durch Wachsbildung

In einigen älteren Arbeiten /75 - 78/ werden die Auswirkungen einer Abscheidung von Wachsen oder Paraffinen auf Kobaltkatalysatoren beschrieben. Die Poren des Katalysators werden im Verlauf der Synthese mit Wachs gefüllt, wobei mit zunehmender Betriebszeit die mittlere Kettenlänge dieser Produkte ansteigt. Die Ausbildung dieser Wachse führt zu einer Desaktivierung. Es wurde festgestellt, daß durch eine Behandlung der Katalysatoren mit Wasserstoff die hochmolekularen Wachse entfernt werden können.

Kölbel und Mitarbeiter /55/ konnten einen Eisenkatalysator über einen Zeitraum von drei Jahren betreiben. Der Katalysator wurde lediglich von Zeit zu Zeit extrahiert, um hochsiedendes Paraffin zu entfernen und den Katalysator so zu regenerieren.

Bei einem Eisen-Manganoxid-Katalysator wurde nach einer Phase konstanter Aktivität eine allmähliche Desaktivierung beobachtet /53, 79/, Der Katalysator konnte durch eine Extrak-

tion mit Xylol wieder regeneriert werden. Die Desaktivierung wurde daher unter anderem auf eine Füllung der Poren des Katalysators mit hochsiedenden Wachsen zurückgeführt. Im Verlauf der Desaktivierung veränderte sich auch die Produktverteilung. Die Bildung der Paraffine, vor allem des Methans, nahm zu. Die Selektivitäten für die Bildung der Olefine änderten sich nicht oder nur unwesentlich, so daß das Verhältnis Olefin/Paraffin für die verschiedenen Kettenlängen abnahm.

2.3.2 Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Kohlenstoffabscheidung im Verlauf der Fischer-Tropsch-Synthese wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse einiger ausgewählter Arbeiten dargestellt.

Wie bereits erwähnt, ist die Bildung von Kohlenstoff an Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf verschiedenen Wegen möglich. Die Literatur befaßt sich vorwiegend mit der Kohlenstoffabscheidung aus CO (Boudouard-Reaktion). Daneben wurde die Bildung von kohlenstoffähnlichen, wasserstoffarmen Spezies beobachtet. Zum Teil wurden die Arbeiten, die häufig auf den Aufbau einer graphitähnlichen Belegung hinweisen, bereits in Kapitel 2.2.2.2 ausgewertet /43-45, 48, 71-73/.

Pichler und Merkel /80/ untersuchten die Veränderungen in der Zusammensetzung von Fe-Fischer-Tropsch-Katalysatoren und stellten in diesem Zusammenhang fest, daß mit steigender Temperatur und mit steigenden CO-Partialdrücken verstärkt Kohlenstoffabscheidung auftritt. Die Kohlenstoffbelegung führt einerseits zu einer Desaktivierung, andererseits wird die Lebensdauer des Kontaktes gesenkt, da die mechanische Stabilität der Pellets beeinträchtigt wird.

Kölbel und Mitarbeiter /56/ beobachteten, daß im Verlauf der Synthese auf dem Katalysator fein verteilter Kohlenstoff

abgelagert wird. Der Kohlenstoff erhöht zwar die BET-Oberfläche des Kontaktes erheblich, da er aber gleichzeitig aktive Zentren belegt, wird die Aktivität trotz der vergrößerten Oberfläche gesenkt.

Dry und Mitarbeiter /81-84/ untersuchten in einer Reihe von Arbeiten die Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Sie stellten fest, daß die Kohlenstoffabscheidung zum einen zur Desaktivierung beiträgt, und zum anderen zum Zerfall von Katalysatorpellets führt, so daß zum Beispiel der Druckabfall über einen Festbettreaktor unzulässig hoch wird, oder der Reaktor verstopft. Die Zerfallsgeschwindigkeit des CO hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Wird ausgehend von Eisen die Katalysatorbasizität durch Zugabe von Alkalipromotoren gesteigert, so nimmt die Neigung zur Kohlenstoffbildung zunächst etwas ab, nimmt aber dann mit wachsender Basizität deutlich zu. Die Gegenwart von geringen Mengen an H_2, H_2O, Carbonsäuren, Alkoholen oder Ketonen in einer CO-Atmosphäre erhöht die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion. Die Autoren führen diese Beobachtung in allen Fällen auf die Gegenwart freien Wasserstoffs zurück, der die CO-Adsorptionsstärke erhöht und so die Dissoziation beschleunigt. Weiterhin stellten sie fest, daß mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung erheblich ansteigt (E_a : ca 113 kJ/mol). Bei üblichen Synthesegaszusammensetzungen fand Dry zunächst eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs von $P_{CO}/P_{H_2}^3$ /83/. In einer neueren Arbeit /84/ wird aus einem vereinfachten Reaktionsschema der Fischer-Tropsch-Synthese für die Kohlenstoffbildung eine Abhängigkeit von $P_{CO}/P_{H_2}^2$ abgeleitet. In beiden Fällen ergibt sich, daß bei höheren Synthesedrücken die Kohlenstoffbildung zurückgedrängt wird.

Kishi und Roberts /85/ beobachteten die CO-Dissoziation an Eisen bei Drücken von 5×10^{-7} Torr durch UPS- und XPS-Untersuchungen. Sie zeigten, daß bei 295 K adsorbiertes CO nur langsam dissoziiert, bei 350 K ist die Dissoziation schnell. Die üblichen Temperaturen, bei denen die Fischer-Tropsch-Synthese abläuft, begünstigen die dissoziative Adsorption von CO.

Miyazaki /86/ leitete aus berechneten Potentialkurven für auf Eisen adsorbiertes CO ab, daß bei Raumtemperatur sowohl molekulare als auch dissoziative Adsorption möglich ist.

2.3.3 Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Eine Reihe der bereits vorgestellten Arbeiten /80-84/ zeigten, daß die Kohlenstoffabscheidungen die mechanische Stabilität der Katalysatoren beeinträchtigen. In welcher Weise sich dabei die Porenstruktur verändert und ob mögliche Veränderungen auch Auswirkungen auf die Produktverteilung zeigen, wurde in diesen Arbeiten nicht untersucht.

Kölbel und Mitarbeiter /56/ haben diese Problemstellung bearbeitet. Sie stellten fest, daß im Verlauf der Synthese Oberflächenverluste durch Sinterung möglich sind. Häufig wird dieser Effekt durch ein Auftreiben des Katalysatorgefüges (durch Kohlenstoffbildung und durch Syntheseprodukte) überdeckt, so daß die Oberfläche vergrößert wird und auch der mittlere Porenradius zunimmt. Die Gefügeänderungen sollten sich vor allem auf das Makroporensystem auswirken, das System der Mikroporen ist meist sehr stabil. Die Autoren vermuten einen Zusammenhang zwischen dem mittleren Porenradius und der Kettenlänge der Produkte. Diese Vermutung kann jedoch experimentell nicht mit Sicherheit bestätigt werden (wahrscheinlich sind diese Effekte gering). Die Autoren bieten zwei Erklärungsmöglichkeiten für einen solchen Einfluß an. Die Kettenlänge der gebildeten Hartparaffine liegt in der Größenordnung der Porendurchmesser. Weite Poren können die Bildung langkettiger Produkte bevorzugen, während in den engen Poren eine sterische Hinderung für die Bildung solcher Produkte wirksam werden kann. Eine weitere mögliche Erklärung liegt in einer verstärkten Transportlimitierung der Reaktion an Katalysatoren mit engen Poren. Die Diffusionshemmung behindert den Antransport der Reaktanden für die Kettenverlängerung, so daß in engen Poren bevorzugt kurzkettige Produkte gebildet werden sollten.

2.3.4 Veränderungen der Aktivität durch Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Auch hier ist die zur Verfügung stehende Literatur sehr umfangreich. Mit den im folgenden dargestellten ausgewählten Arbeiten soll versucht werden, den Kenntnisstand zu dieser Problemstellung zu umreißen.

Pichler und Merkel /80/ stellten fest, daß Eisenkatalysatoren mit hohem Carbidgehalt lange Lebensdauern und eine konstante Langzeitaktivität aufweisen. Desaktivierte Kontakte werden durch einen hohen Sauerstoffgehalt und niedrigen Carbidgehalt charakterisiert.

Pichler und Schulz /21/, sowie Malan et al. /60/ beschreiben die chemischen Veränderungen eines Eisenkatalysators mit der Betriebszeit in einem Phasendiagramm. Mit fortschreitender Zeit nimmt der Magnetitanteil zu, die kleine Menge an freiem Eisen bleibt etwa erhalten. Zu Lasten des Hägg-Carbides wird die Bildung einer FeC-Phase beschrieben, die kennzeichnend für gealterte Katalysatoren ist.

Anderson und Mitarbeiter /52, 57/ beschreiben die Phasenveränderungen in einem ähnlichen Diagramm. Neben einer nicht magnetischen Eisenphase (vergl. Kapitel 2.2.2.1) werden als Komponenten des Katalysators Magnetit, Hägg-Carbid und freies Eisen beobachtet. Der Anteil an freiem Eisen nimmt schneller als der des Hägg-Carbides zugunsten des Magnetits ab. Die Autoren schließen daraus, daß das Carbid einer Reoxidation (zum Beispiel durch Wasser) besser widersteht als das metallische Eisen. Der Anteil des Hägg-Carbides scheint die Aktivität des Katalysators mit zu bestimmen; je höher der Anteil des Carbides ist, desto höher ist die Aktivität. Die Autoren beobachteten weiter, daß über längere Zeitdauer ein erhebliches Ansteigen des Magnetitanteils die Aktivität nur unwesentlich mindert. Sie führen diese Beobachtung auf eine Transporthemmung der Reaktion zurück. Bei einer Transportlimitierung sind

im Inneren des Kontaktes die Konzentrationen an CO_2 und H_2O, die eine Oxidation bewirken können, hoch, während an der äußeren Oberfläche, an der die Synthese dann im wesentlichen abläuft, reduzierende Bedingungen vorherrschen, so daß hier die Verschiebung der Phasenzusammensetzung nicht so schnell verläuft.

Kölbel und Engelhardt /87/ untersuchten den Einfluß des Wasserpartialdruckes auf die Katalysatoraktivität. Sie gehen davon aus, daß Wasser die Katalysatoroberfläche durch Oxidation desaktiviert. CO kann die Oberfläche reduzieren, so daß die Aktivität vom Verhältnis von Reduktion und Oxidation abhängt.

Bennett und Mitarbeiter /48/ beobachteten ebenfalls den Einfluß von Wasser auf die Synthese. Sie führen die Behinderung der Reaktion durch Wasser auf die konkurrierende Adsorption von H_2O und CO an den aktiven Zentren des Katalysators zurück.

Schechter und Wise /88/ führten thermodynamische Berechnungen im System C-H-O-Fe durch und stellten fest, daß die Bildung von Fe_3O_4 thermodynamisch bevorzugt ist. Für die Aktivität des Katalysators ist die Reduktion und die Carburierung wichtig, die Desaktivierung scheint mit der Fe_3O_4-Bildung zusammenzuhängen. Nach Aussage der Autoren scheint die Desaktivierung einzutreten, wenn sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht nähert.

2.4 Selektive Vergiftung

Die Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Schwefel oder Schwefelbindungen ist lange als Problem bekannt. Die Herstellung des Synthesegases aus Kohle oder Erdöl führt in der Regel zu schwefelhaltigen Gasen, aus denen der Schwefelanteil vor dem Einsatz in ein nachgeschaltetes katalytisches Verfahren, wie zum Beispiel die Fischer-Tropsch-Synthese, entfernt werden muß. In einer Reihe von Obersichtsartikeln wird die Vergiftung von Katalysatoren für die CO-Hydrierung durch Schwefel behandelt /10, 20, 74, 89/. Der Aspekt der selektiven oder partiellen Vergiftung, die die Bildung gewünschter Produkte bevorzugt oder unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt, wurde von Madon und Shaw /20/ behandelt.

Im folgenden soll die Literatur zur selektiven Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide, vor allem durch Chlor, ausgewertet werden. Neben der Beschreibung der Auswirkungen der Vergiftung sollen auch die von verschiedenen Autoren gelieferten Ansätze zur Erklärung der Wirkungsweise des Katalysatorgiftes behandelt werden.

2.4.1 Auswirkungen einer Vergiftung auf Aktivität und Selektivität

Die im folgenden dargestellten Arbeiten befassen sich mit den Veränderungen der Aktivität und der Selektivität bei einer Vergiftung des Katalysators mit Chlorid beziehungsweise anderen Halogeniden. Darüber hinaus werden auch einige Arbeiten ausgewertet, die die Vergiftung durch Schwefel untersuchen. Diese Arbeiten haben Bedeutung für die Aufklärung des möglichen Mechanismus' der Vergiftung (vergl. auch Kapitel 2.4.2).

Fischer und Tropsch /90/ untersuchten den Einfluß eines KCl-Zusatzes und der Imprägnierung mit HCl auf die Aktivität eines Eisenkatalysators. Der KCl-Zusatz hatte zwar keine schädliche Wirkung, er führte aber auch nicht zu einer zusätzlichen Aktivierung. Durch HCl wurde ein erheblicher Aktivitätsverlust verursacht, der aber durch die Zugabe von K_2CO_3 wieder ausgeglichen werden konnte.

Hofer und Mitarbeiter /91, 92/ stellten Eisenfällungskatalysatoren aus chloridhaltigen Lösungen her und verglichen sie mit Katalysatoren, die durch Fällung aus Nitratlösungen erhalten werden. Einige der Katalysatoren aus Chloridlösung enthielten in frischem Zustand $\beta\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O$, während aus nitrathaltigen Lösungen $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ oder $\alpha\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O$ gefällt wurde. Bei der Verarbeitung der $\beta\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O$-Fällung wurden für die Fischer-Tropsch-Synthese inaktive Katalysatoren erhalten. Die Autoren führten die verminderte Aktivität auf eine Mitfällung von Chlorid zurück. Der Gehalt dieser Katalysatoren an Chlor lag bei 1 Gew.%. Neben der Aktivität wird auch die Produktverteilung beeinflußt. Tabelle 2.1 vergleicht Syntheseer-

gebnisse eines Katalysators, der aus einer Nitratlösung gewonnen wurde, mit denen eines chloridhaltigen Kontaktes.

Tabelle 2.1: Syntheseergebnisse an chlorfreien und chlorhaltigen Katalysatoren nach Hofer /92/

	Cl-freier Kat.	Cl-haltiger Kat.
T [°C]	ca. 230	270 - 300
Kontraktion [%] *	ca. 66	ca. 30 - 45
Raumgeschw. [Nl/lh]	100	100
CH_4 [g/m^3 Syn.gas]	9 - 10	5 - 12
C_2 [g/m^3 Syn.gas]	5 - 7.6	7 - 18.6
$C_3 + C_4$ [g/m^3 Syn.gas]	17 - 20	15.5 - 17
C_{5+} [g/m^3 Syn.gas]	ca. 90	Spuren - 25
H_2-/CO-Verbrauch	ca. 0,65	1.29- 1.74

* Verbrauch an CO + H_2

Die Tabelle zeigt deutlich, daß die Bildung kurzkettiger Produkte am chloridhaltigen Katalysator bevorzugt erfolgt. Der chloridfreie Kontakt liefert dagegen größere Mengen an höhersiedenden Produkten. Auch das H_2-/CO-Verbrauchsverhältnis wird beeinflußt. Bei dem Cl-freien Kontakt liegt der Wert bei 0.65, während sich am Cl-haltigen Kontakt ein Wert von 1.29 bis 1.74 einstellt. Offenbar wird durch den Chloridgehalt das primär gebildete Reaktionswasser nicht weiter umgesetzt.

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + H_2O \qquad (a)$$

$$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (b)$$

$$2\,CO + H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + CO_2 \qquad (c)$$

Die Konvertierung (b) wird unterdrückt, so daß die Synthese vorwiegend unter Wasserbildung (a)verläuft und nicht wie sonst an Eisenkatalysatoren üblich unter CO_2-Bildung (c). Entsprechend den angegebenen vereinfachten Reaktionsgleichungen sollte bei der Synthese unter Wasserbildung ein CO/H_2-Ver-

brauchsverhältnis von etwa 0.5 auftreten, bei der Synthese unter CO_2-Bildung wird das Verhältnis maximal gleich 2.

In einer Reihe von Patenten /93-96/ beschreiben Davis et al. eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese, die an halogenidhaltigen Eisenkontakten verstärkt C_2- bis C_4-Olefine liefert. Die Vergiftung der Eisenkatalysatoren mit Halogeniden erfolgt durch Aufgabe von Cl_2 oder HCl direkt oder durch organische Substanzen, die unter Synthesebedingungen Halogene oder Wasserstoffhalogenide freisetzen. Der Katalysator wird meist durch eine Beimischung im Synthesegas mit dem Gift beaufschlagt. Die Giftaufgabe kann aber auch in einem reinen H_2- oder CO-Strom erfolgen. Eine weitere Möglichkeit der Giftaufgabe ist die Adsorption der halogenidhaltigen Substanz bei Raumtemperatur auf dem Katalysator, der dann erhitzt wird, um das organische Halogenid zu zersetzen. Die Autoren beobachteten, daß das Kontaktgift mit dem Produktgasstrom langsam ausgetragen wird und die Verschiebung der Selektivität sowie der Aktivitätsverlust allmählich abgebaut werden. Um die "Inhibierung" aufrecht zu erhalten, muß das Halogenid während der Synthese mit dem Frischgas nachgeliefert werden. Die Halogenidmenge im Katalysator wird dabei durch ein Gleichgewicht bestimmt. Für Chlor gilt zum Beispiel:

$$FeCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Fe + 2\,HCl$$

$$\text{und } \lg K = \frac{7620}{T\ [K]} + 6.75\ , \quad K = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}} \qquad [atm]$$

Für brom- und jodhaltige Kontakte gelten ähnliche Beziehungen.

Tabelle 2.2 stellt zwei typische Produktverteilungen, die an einem vergifteten und einem giftfreien Kontakt gemessen wurden, gegenüber. Die Methanbildung nimmt durch die Vergiftung ab, wobei die Autoren weiter feststellten, daß im Gegensatz zur Synthese an giftfreien Katalysatoren die Methanmenge mit steigender Temperatur nur unwesentlich zunimmt. Die C_2- bis C_4-Olefine werden verstärkt gebildet, die entsprechenden Paraffine nehmen bei Vergiftung ab. Die C_{5+}-Fraktion wird kleiner, außerdem ist der Olefinanteil in den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen größer als am giftfreien Katalysator. Die

Tabelle 2.2 Syntheseergebnisse bei giftfreien und vergifteten Kontakten nach Davis /95/

Synthesebedingungen	vor Inhibierung		nach Inhibierung (mit $C_2H_4Cl_2$)	
H_2/CO-Verhältnis	1 : 1		1 : 1	
Druck [bar]	17.2		17.2	
Katalysatoralter [Tage]	2		9	
Temperatur [°C]	288		336	
Raumgeschw. [Nl/lh]	420		420	
Ergebnisse				
Gesamtumsatz * [%]	40		37	
$CO_2/(CO_2 + H_2O)$ (molares Verhältnis)	0.31		0.06	
C-Atom-Verteilung in den gebildeten Kohlenwasserstoffen [%]				
CH_4	22.5		20.7	
C_2H_4	2.1		12.5	
C_3H_6 > C_2-C_4-	12	> 23.1	18.5	> 42.5
C_4H_8 Olefine	9		11.5	
C_2H_6	7.9		3.7	
C_3H_8 > C_2-C_4-	3.8	> 16.7	1.5	> 6.9
C_4H_{10} Paraffine	5		1.7	
C_{5+}	38		30	

* Umsatz an $CO + H_2$

Kohlenstoff- und Wachsbildung wird verringert. Wie bei Hofer et al. /92/ wird auch hier die Konvertierung unterdrückt, so daß nur geringe Mengen an CO_2 gebildet werden.

Hammer und Bittner /97/ beschreiten einen anderen Weg, um Halogenide in den Katalysator einzubringen. Sie ersetzen das sonst als Promotor übliche K_2CO_3 durch KCl oder KBr. Die so hergestellten Katalysatoren hatten, im Gegensatz zu den vergifteten Kontakten der bisher zitierten Autoren /91-96/, etwa gleiche Aktivität wie K_2CO_3-haltige Kontakte, die Produkt-

verteilung wird aber wie bei den vergifteten Katalysatoren zugunsten der C_2- bis C_4-Olefine verschoben. Außerdem geht auch hier der Methananteil zurück.

In einer anderen Arbeit wird der Einfluß von Chlor auf einen Kobalt-Mangan-Katalysator untersucht /19/, dabei wurde der Manganoxidanteil des Katalysators durch Manganchlorid ersetzt. Die Autoren stellten einen Aktivitätsverlust und Änderungen in der Produktverteilung fest. Die Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, vor allem des Methans, wird benachteiligt. Kurzkettige Olefine werden verstärkt gebildet, die CO_2-Selektivität wird erheblich kleiner.

Zwei japanische Autorengruppen /98, 99/ benutzen Graphitkatalysatoren, die als Einlagerungsverbindungen Übergangsmetallchloride, unter anderem auch Eisenchlorid, enthalten. Die Katalysatoren lieferten C_1- bis C_4-Kohlenwasserstoffe zum Teil mit Selektivitäten von über 90 %, der Olefinanteil der Produkte liegt ebenfalls bei 90 %, die CO_2-Bildung wird weitgehend unterdrückt.

Bei einer reduktiven Behandlung eines $FeCl_3$/Graphit-Katalysators wurde beobachtet /99/, daß die Aktivität mit steigendem Reduktionsgrad höher wurde. Bei nur kurz reduzierten Kontakten nahm die Aktivität mit der Synthesedauer zu. Die Autoren nehmen an, daß die Aktivität wesentlich von der Menge freien Eisens mitbestimmt wird, das unter reduzierenden Bedingungen aus $FeCl_3$ über $FeCl_2$ als Zwischenstufe entstehen kann.

In einigen neueren Arbeiten /89, 100, 101/ wird die Schwefelvergiftung von Nickel- und Eisenträgerkatalysatoren für die Methanisierung untersucht. Es wurde beobachtet, daß bereits kleinste Mengen an H_2S (im ppb-Bereich) zu einer Senkung der Methanisierungsaktivität auf 1 % führen kann. Der Anteil längerkettiger Produkte (C_{2+}) wird im Verhältnis zur Methanbildung gesteigert. Bei vergifteten Eisenkatalysatoren wurde auf der Oberfläche eine Mehrschichtenbelegung durch graphitischen Kohlenstoff gefunden. Bei Nickel-Kontakten wurde beobachtet,

daß bei tiefen Temperaturen (>650 K) die Kohlenstoffabscheidung durch eine Vergiftung vermindert wird, bei hohen Temperaturen (<650 K) wird sie dagegen verstärkt. Diese Ergebnisse werden im Abschnitt 2.4.2 zur Diskussion der Wirkungsweise der Vergiftung genutzt.

2.4.2 Erklärungsansätze zur vergiftenden Wirkung von Schwefel und Halogeniden bei Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Untersuchungen, die den Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide betreffen, sind in der Literatur nicht bekannt. In einigen Arbeiten /19, 97/ wird vermutet, daß die hohe Selektivität für die Bildung der kurzkettigen Olefine durch eine erleichterte Desorption dieser Produkte zu erklären ist. Barrault et al. /19/ schlossen aus einem Vergleich der Syntheseergebnisse eines vergifteten Katalysators mit denen von Katalysatoren unterschiedlicher Acidität, daß die Wirkung des Chlors auf die Produktverteilung nicht durch eine gesteigerte Acidität des Katalysators erklärt werden kann.

Ausführlicher wird in der Literatur die vergiftende Wirkung von Schwefel diskutiert.

Enikeev und Krylova /102/ stellten fest, daß die Vergiftung eines Eisenkatalysators durch Schwefel eine Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit mit sich bringt. Dieser Effekt entspricht einer Verringerung der Donorwirkung des Katalysators, so daß nach Dry et al. /103/ der Kettenabbruch erleichtert werden sollte, da die Adsorptionsfähigkeit des Metalls so verringert wird.

In einer Reihe von Arbeiten wird der Adsorptionszustand des CO am Katalysator in Gegenwart und bei Abwesenheit von Schwefel untersucht. Im allgemeinen wird die CO-Adsorption nach einem Hückel-MO-Modell von Blyholder /104/ beschrieben. Danach ist das CO-Molekül linear über den Kohlenstoff an das Metall gebunden. Ein freies Elektronenpaar des Kohlenstoffs bildet eine

σ-Bindung mit dem Metall aus. Verfügbare dπ -Elektronen des Metalls füllen teilweise ein π-Molekülorbital auf, das die Metall-Kohlenstoff-Bindung stärkt und für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung antibindend wirkt. Die σ-Bindungen sollen dabei unbeeinflußt bleiben.

Rhodin und Bruckner stellten bei UPS-Untersuchungen einen Einfluß einer Schwefel- oder Phosphorvergiftung an Eisen auf die CO-Chemisorption fest /105/. Die Adsorption erfolgt entsprechend dem von Blyholder aufgestellten Modell. Bei Temperaturen unterhalb von 223 K wurde die CO-Bindungslänge im adsorbierten Zustand stark vergrößert. Bei höheren Temperaturen (T > 300 K) erfolgt die Dissoziation. Die Chemisorption von CO an vergifteten Eisenoberflächen führte zu keiner wesentlichen Verlängerung der Bindung bei 98 K, beim Erwärmen tritt keine CO-Dissoziation ein, sondern CO desorbiert. Die Autoren nehmen an, daß die Schwefelatome auf der Eisenoberfläche hochliegende besetzte d-Orbitale leeren, so daß die Auffüllung des antibindenden Orbitals im CO durch diese Elektronen nur in geringem Maße möglich ist, die Dissoziation wird dann unterdrückt.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Kishi und Roberts /85/ bei UPS- und XPS-Untersuchungen der CO-Adsorption bei 295 K an Eisen und an mit H_2S vorbelegtem Eisen. Auch hier konnten an der vergifteten Oberfläche keine Hinweise auf eine dissoziative Adsorption von CO gefunden werden. Die Untersuchungen wurden bei CO-Drücken um 1×10^{-6} Torr durchgeführt.

Ponec /40/ versucht unter Berücksichtigung eines Carbidmechanismus' (vergl. Kapitel 2.1.3 und Abbildung 2.1) Veränderungen in der Produktverteilung, die an mit Schwefel vergifteten Katalysatoren gemessen wurden, zu erklären. Schwefelvergiftung senkt die Aktivität und erhöht die mittlere Kettenlänge der Produkte. Es wird angenommen, daß Schwefel die CO-Dissoziation unterdrückt, so daß die zum Kettenstart erforderlichen Carbide nur in geringer Konzentration gebildet werden. Die Konzentration an nicht dissoziiertem CO ist dagegen hoch, dadurch wird der Kettenaufbau durch CO-Insertion gegenüber dem Start neuer Ketten begünstigt.

In einigen neueren Arbeiten /89, 100, 101/ wird die wesentliche Wirkung einer Vergiftung durch Schwefel nicht in der Unterdrückung der CO-Dissoziation gesehen:

Bei einem Eisenträgerkatalysator für die Methanisierung, der mit Schwefel vergiftet war, wurde eine mehrere Schichten starke Belegung mit graphitischem Kohlenstoff gefunden /100/. Danach ist die Adsorption des Kohlenmonoxides an vergifteten Eisenkatalysatoren so stark, daß eine Dissoziation des CO eintreten kann. Nach Aussage der Autoren ist die Vergiftung durch Schwefel im wesentlichen auf eine geometrische Blockierung der für die Methanisierung aktiven Zentren zurückzuführen, elektronische Effekte sind sekundär. Bei vergifteten Nickelkatalysatoren /89, 101/ wurde beobachtet, daß bei Temperaturen unterhalb 650 K die Kohlenstoffabscheidung verringert wird, während bei höheren Temperaturen die Kohlenstoffabscheidung verstärkt auftrat. Auch hier ist offensichtlich am vergifteten Katalysator die CO-Dissoziation möglich. Die Autoren beobachteten weiter, daß die C_{2+}-Selektivität gegenüber giftfreien Kontakten gesteigert wird. Sie folgern daraus, daß die dissoziative H_2-Adsorption stärker als die CO-Adsorption gehemmt wird. Bei höheren Temperaturen, bei denen die Kohlenstoffbildung schnell verläuft, steht dann nicht mehr genug adsorbierter Wasserstoff zur Verfügung, um den Oberflächenkohlenstoff zu hydrieren. Außerdem wird so die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen begünstigt, so daß längerkettige Produkte verstärkt gebildet werden.

2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturauswertung

Der folgende kurze Oberblick über die Ergebnisse der Literaturauswertung wird dazu genutzt, die sich ergebenden Ansatzpunkte für die vorgelegte Arbeit aufzuzeigen.

Mechanismus

Es wurden drei wesentliche heute diskutierte Modelle zum

Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese vorgestellt, die vor allem in der Beschreibung der Oberflächenspezies, die den Kettenstart und die Kettenfortpflanzung bewirken, voneinander abweichen. Die Mechanismen stimmen in einer Reihe von Annahmen über den Reaktionsablauf überein:

- das Kettenwachstum erfolgt durch C_1-Einheiten
- die gebildeten Olefine können durch Hydrierung, Doppelbindungsisomerisierung und Einbau bei der Kettenverlängerung weiter umgesetzt werden
- die Paraffine werden nicht weiter umgesetzt
- Methan wird möglicherweise auf zwei unterschiedlichen Wegen gebildet, die alternativ oder gleichzeitig zur Methanerzeugung beitragen können.

Aus diesen Annahmen wurde ein stark vereinfachtes Reaktionsschema hergeleitet, das später zur Interpretation der Messergebnisse benutzt wird.

Vorbehandlung

Die Vorbehandlung eines Fischer-Tropsch-Katalysators kann eine Reduktion mit Wasserstoff und eine "Formierung" oder "Carburierung" genannte Einfahrphase unter Synthesegas oder reinem CO umfassen.

Die Reduktion wirkt sich vor allem auf die Oberfläche des Katalysators aus. Mit fortschreitendem Reduktionsgrad nimmt die Oberfläche zu, bei steigender Reduktionstemperatur und gleichen Reduktionsgraden nimmt die Oberfläche ab - wobei auch die Zahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit gesenkt werden kann-, so daß auch die Aktivität, ausgedrückt als umgesetzte Mole pro Zeiteinheit und Masseneinheit des Katalysators, kleiner wird. Der Einfluß anderer Parameter, wie zum Beispiel des Reduktionsdruckes, wurde noch nicht untersucht. Der Literatur sind keine gesicherten Angaben zur Abhängigkeit der Selektivität eines Fischer-Tropsch-Katalysators von den Reduktionsbedingungen zu entnehmen.

Während der Formierung des Katalysators ändern sich seine chemische Zusammensetzung, seine physikalischen Eigenschaften und die Beschaffenheit seiner Oberfläche.

Ausgehend von reduziertem Eisen oder von Fe_2O_3 wird unter Synthesegas ein Gemisch verschiedener Phasen gebildet; die wichtigsten Komponenten sind metallisches Eisen, Hägg-Carbid und Magnetit. In einigen Arbeiten wird die Entwicklung oxidischer und carbidischer Phasen mit einer Zunahme der Aktivität korreliert. Darüber hinaus finden sich keine Hinweise auf Zusammenhänge zwischen zeitlichen Veränderungen der Phasenzusammensetzung der Katalysatoren und der Entwicklung der Aktivität und der Selektivität.

Die Aussagen der Literatur zur Entwicklung der Oberfläche und der Porenstruktur des Katalysators während der Anfahrphase sind sehr uneinheitlich. Neben dem Katalysatortyp (Fällungs-, Sinter-, Schmelzkatalysator) kommt vor allem den Betriebsbedingungen Bedeutung zu, da diese den Einfluß verschiedener oberflächenverändernder Prozesse wie Kohlenstoffabscheidung, Oxidation oder Reduktion und Sinterung bestimmen. Es scheint daher erforderlich, für jeden Katalysator und die zugehörigen Betriebsbedingungen die Veränderungen der Oberfläche in der Anfahrphase neu zu diskutieren und in diesem Zusammenhang auch Auswirkungen auf die Aktivität und Selektivität zu untersuchen.

Veränderungen der Oberflächeneigenschaften ausgehend von reinem Eisen wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Die Elektronenaustrittsarbeit nimmt unter Synthesegas mit fortschreitender Zeit ab, gleichzeitig steigt die Syntheseaktivität an. Unter Synthesebedingungen bilden sich innerhalb kurzer Zeit (Minuten bis einige Stunden) auf Eisenoberflächen verschiedene kohlenstoffhaltige Phasen aus. Es wird unterschieden zwischen:

- carbidischen Phasen (leicht hydrierbar)
- CH_x-Spezies (leicht hydrierbar)
- graphitähnlichem Kohlenstoff (schwer hydrierbar)

Oberflächencarbide und CH_x-Strukturen bewirken eine Aktivitätssteigerung, während graphitischer Kohlenstoff zur Desaktivierung führt. Es wurden teilweise Veränderungen in der Produktverteilung beobachtet, dabei konnte auf Grund der experimentellen Vorgehensweise nicht zwischen umsatzbedingten und katalysatorbedingten Effekten unterschieden werden.

Desaktivierung, Kohlenstoffabscheidung, Langzeitstabilität

An Fischer-Tropsch-Katalysatoren können eine Reihe unterschiedlicher Prozesse zur Desaktivierung beitragen. Die Literaturübersicht berücksichtigte Arbeiten zur Desaktivierung durch Wachsbildung, durch Kohlenstoffabscheidung, durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften und durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Katalysators.

Die Bildung von hochmolekularen Wachsen in den Poren des Katalysators kann zu einer Desaktivierung führen. Ein so bedingter Aktivitätsverlust wird durch eine hydrierende Entfernung des Wachses oder eine extraktive Behandlung rückgängig gemacht. Während der Desaktivierung wurde eine Zunahme der Selektivitäten für die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe beobachtet.

Adsorptionsmessungen mit CO zeigen, daß unter Synthesebedingungen an Eisen mit einer Kohlenstoffabscheidung gerechnet werden muß. Die Bildung von Kohlenstoff kann zur Desaktivierung und zur Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität des Katalysators führen. Die Geschwindigkeit der Kohlenstoffabscheidung nimmt mit steigender Temperatur zu, weiterhin hängt sie vom Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} ab, wobei P_{H_2} mit einem Exponenten zwischen 2 und 3 eingeht. Hinweise auf Veränderungen der Selektivität bei der Desaktivierung durch Kohlenstoff liegen nicht vor.

Veränderungen der Porenradienverteilung und der Oberfläche der Katalysatoren während der Synthese sind auf ähnliche Einflüsse zurückzuführen wie in der Anfahrphase. Im Zusammenhang mit einer Verengung der Poren wird ein möglicher Einfluß auf die Kettenlänge der Produkte diskutiert. Durch sterische Hinderung oder Transportlimitierung soll in engen Poren die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe benachteiligt werden. Ein exakter experimenteller Nachweis hierfür wurde nicht erbracht.

Die in der Anfahrphase zu beobachtende Veränderung der Phasenzusammensetzung des Katalysators setzt sich in der Synthesephase langsam fort. Eine allmähliche Desaktivierung wird von verschiedenen Arbeitsgruppen Veränderungen in unterschiedlichen Phasen zugeordnet (z.B. Fe_3O_4-Zunahme, FeC-Bildung,

Fe- oder Fe_2C-Abnahme). Wesentlich für eine lange Lebensdauer der Katalysatoren ist ein hoher Anteil an Carbiden, da diese einer Reoxidation, die zu einem Aktivitätsverlust führt, am besten widerstehen.

Thermodynamisch ist die Bildung von Fe_3O_4 bevorzugt, so daß sich die Aussagen verschiedener Autoren dahingehend zusammenfassen lassen, daß die Desaktivierung parallel zu einer Annäherung der Katalysatorzusammensetzung an die Gleichgewichtskonzentrationen verläuft. Veränderungen der Selektivität werden in diesem Zusammenhang in der Literatur nicht beschrieben.

Selektive Vergiftung

Die Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide führt zu einer Senkung der Aktivität und darüber hinaus zu Verschiebungen in der Produktverteilung. Das Halogenid kann auf unterschiedlichen Wegen auf den Katalysator gebracht werden, in der Literatur sind die Fällung der Katalysatoren aus halogenidhaltigen Lösungen, die Oberleitung halogen- oder halogenidhaltiger Gasströme über den Katalysator und die Benutzung halogenidhaltiger Promotoren oder Aktivatoren (wie z.B. KCl, $MnCl_2$) beschrieben. Alle Methoden, außer der Verwendung von KCl oder KBr, führen zu Aktivitätsverlusten. Die Verschiebungen in der Produktverteilung äußern sich vor allem durch die

- Steigerung des Anteils der C_2- bis C_4-Olefine
- Senkung der Selektivität für die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe
- Verringerung des C_{5+}-Anteils
- Verringerung der CO_2-Bildung.

Untersuchungen zur Wirkungsweise der selektiven Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch zum Beispiel Chlor liegen in der Literatur nicht vor. Es wird vermutet, daß die Desorption der Olefine durch die Vergiftung erleichtert wird. Die Vergiftung durch Schwefel und Schwefelverbindungen, die möglicherweise Parallelen zur Vergiftung durch Halogenide aufweist, wird in der Literatur eingehender diskutiert. Die Beeinflussung der Produktverteilung wurde nicht näher untersucht.

Vor dem Hintergrund der Problemstellung und der Literaturauswertung ergeben sich für die vorliegende Arbeit die folgenden Untersuchungsziele:

- Überprüfung der Gültigkeit des aufgestellten Reaktionsschemas für die Synthese an dem benutzten Katalysatorsystem: Von Interesse ist dabei unter anderem, inwieweit die Olefine als wichtige Produkte einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese die Rolle von Zwischenprodukten einnehmen, da hiervon wesentlich der Einfluß der Betriebsbedingungen (zum Beispiel Umsatz) auf die Produktverteilung abhängt.
- Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators auf Aktivität, Selektivität und Stabilität: Nach den Aussagen der Literatur werden die physikalischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung und die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators während der Vorbehandlung stark verändert. Es ist zu untersuchen, welchen Einfluß die Bedingungen der Vorbehandlung auf diese Größen und die Syntheseeigenschaften des Katalysators haben.
- Langzeitverhalten des Katalysators: Die Entwicklung von Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators mit der Betriebszeit ist zu untersuchen, wobei auch zu klären ist, in welcher Beziehung diese Größen zueinander und zu den Katalysatoreigenschaften stehen.
- Selektive Vergiftung des Kontaktes: Es soll untersucht werden, in welcher Weise Aktivität und Selektivität sowie die Eigenschaften des Katalysators durch eine Vergiftung beeinflußt werden. Es ist zu prüfen, ob zwischen den Veränderungen der genannten Größen Beziehungen feststellbar sind, die Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Vergiftung zulassen.

3. Untersuchungsmethodik

Die Bearbeitung der in Kapitel 1 dargelegten Problemstellung der Arbeit erfordert zum einen die Durchführung kontinuierlicher Syntheseversuche mit unterschiedlichen Katalysatortypen, zum anderen müssen, um Verbindungen zwischen den physikalischen und den Adsorptionseigenschaften des Katalysators und den Syntheseergebnissen aufzufinden, entsprechende Katalysatorproben untersucht werden. Zu beiden Bereichen werden in den folgenden Abschnitten die Untersuchungsmethodik und die theoretischen Grundlagen der Auswertung vorgestellt.

3.1 Syntheseversuche

Zunächst wird eine Obersicht über die erforderlichen Syntheseversuche entwickelt, wobei auch auf die aus den einzelnen Versuchen zu erwartenden Informationen im Hinblick auf die Problemstellung eingegangen wird. Weiterhin werden die Oberlegungen, die zur Wahl eines geeigneten Reaktors führten und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Auswertung der Versuche dargelegt.

Drei Gruppen von Syntheseuntersuchungen waren erforderlich. Neben der Entwicklung von Aktivität und Selektivität mit der Zeit war es ein Ziel der Arbeit, unterschiedliche Katalysatortypen, die durch verschiedenartige Vorbehandlungsprozeduren oder durch Vergiftung ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling erhalten wurden, hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu vergleichen.
Als Grundlage für den Vergleich war es notwendig, einen Katalysatortyp, der im folgenden als Standardkatalysator oder Katalysatortyp A bezeichnet wird, in seinem Syntheseverhalten genau zu charakterisieren. Der Standardkatalysator wurde durch Einhalten definierter Betriebsbedingungen während der Reduktion und der Formierung erhalten (Betriebsbedingungen vergl. Kapitel 5). Die Formierung bestand in einer Behandlung des Katalysators mit Synthesegas unter Synthesedruck, wobei die Temperatur ausgehend von 200 °C allmählich gesteigert wurde.

3.1.1 Untersuchungen am Standardkatalysator

Am Standardkatalysator wie auch an den anderen Katalysatortypen wurden Syntheseversuchsreihen mit jeweils einheitlichen Bedingungen durchgeführt, die nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen wurden. Mit den so erhaltenen Katalysatorproben wurde die zeitliche Entwicklung der Katalysatoreigenschaften in Anfahr- und Synthesephase verfolgt. Für die Katalysatoruntersuchungen wurden eine nur reduzierte Probe sowie weitere Proben aus der Anfahr- und der Synthesephase benötigt. Die Betriebsbedingungen und -dauern sind Kapitel 5 zu entnehmen.

Aus den Syntheseversuchen selbst wurden Informationen über den Verlauf von Aktivität und Selektivität während der Anfahrprozedur (Formierung) und in der Synthesephase gewonnen. Weiterhin wurde die Langzeitstabilität des Standardkatalysators untersucht.

Es war zu erwarten, daß nicht alle Katalysatortypen gleiche Aktivität aufweisen. Daher können zum Teil bei gleichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit) an verschiedenen Katalysatoren unterschiedliche Umsätze gemessen werden, auch innerhalb einer Meßreihe kann sich die Katalysatoraktivität verändern. Eine drastische Senkung der Aktivität, wie sie bei vergifteten Katalysatoren auftritt, muß durch eine erhebliche Temperatursteigerung kompensiert werden, um weiterhin in einem technisch interessanten Bereich der Gasdurchsätze und Umsätze messen zu können. Um die Syntheseergebnisse, die bei unterschiedlichen Umsätzen und Temperaturen erhalten werden, diskutieren zu können, ist es erforderlich, zwischen Effekten auf die Produktverteilung, die aus den Betriebsbedingungen zu erklären sind, und solchen, die durch die Eigenschaften des Katalysators bedingt sind, zu unterscheiden. Daher wurde unter Verwendung des Standardkatalysators der Einfluß der genannten Betriebsbedingungen auf die Selektivität untersucht. Es mußte dabei sichergestellt sein, daß die Messungen in einem Bereich konstanter Aktivität des Kontaktes durchgeführt wurden.

3.1.2 Einfluß der Vorbehandlung

Wie bereits erwähnt, umfaßte die Vorbehandlung meist eine Reduktion mit Wasserstoff und eine anschließende Formierung mit Synthesegas oder CO. Zunächst wurde der Einfluß des Reduktionsdruckes auf das Syntheseverhalten des Katalysators untersucht. Dazu wurde, wie beim Standardkatalysator beschrieben, die Reduktion durchgeführt, jedoch bei erhöhtem Wasserstoffdruck (genaue Bedingungen vergl. Kapitel 5). Es folgte die Anfahrphase mit den üblichen Betriebsbedingungen. Auch hier waren Versuche unterschiedlicher Dauer erforderlich, um entsprechend zur Vorgehensweise beim Standardkontakt geeignete Katalysatorproben zur Verfügung zu haben und Informationen zum Syntheseverhalten und zur Langzeitstabilität dieses Katalysatortyps (Typ B) zu sammeln. Anschließend erfolgte ein Vergleich mit den Daten des Standardkatalysators.

Zur Untersuchung des Einflusses der Anfahrphase wurden wieder Versuche unterschiedlicher Dauer durchgeführt, wobei auf die Anfahrphase verzichtet wurde (Katalysatortyp C(1)). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit den Daten, die an normal vorbehandelten Katalysatoren gewonnen wurden, verglichen. Der Verlauf der Synthese während der ersten Betriebsstunden war von besonderem Interesse, da starke Veränderungen der Katalysatoroberfläche zu erwarten waren, die mit Verschiebungen in Aktivität und Selektivität verbunden sein konnten (vergl. Literaturübersicht). Die Untersuchungen wurden durch einen Versuch mit verkürzter Anfahrphase (Katalysatortyp C(2)) ergänzt. Auch hier wurde das Syntheseverhalten mit den Eigenschaften des Standardkatalysators verglichen.

3.1.3 Synthese an vergifteten Katalysatoren

Als vergiftende Substanz wurde Chloroform benutzt. In Anlehnung an die Literatur /93 - 96/ war zu erwarten, daß Chloroform, wie auch andere Chlorkohlenwasserstoffe, unter Synthese- oder Reduktionsbedingungen am Katalysator Chlor oder HCl freisetzt, die mit der katalytischen Oberfläche in Wechselwirkung treten.

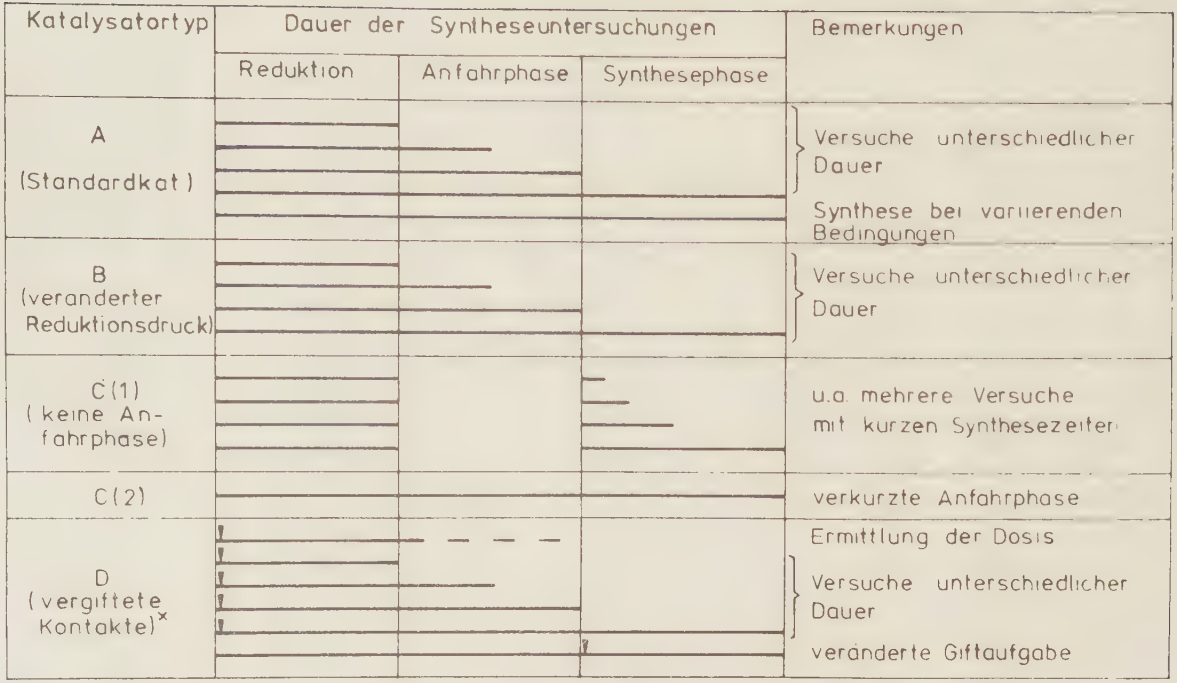
Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Vergiftung des Katalysators benutzt. Der Katalysator wurde zum einen bei Beginn der Reduktion mit Chloroform beaufschlagt, zum anderen wurde die Vergiftung durch einen geeigneten Partialdruck an Chloroform im Synthesegas während der Synthese bewirkt.

Durch Vorversuche wurde eine geeignete Giftdosis für die Syntheseuntersuchungen festgelegt.

Die Konzeption zur Durchführung der eigentlichen Syntheseversuche war vergleichbar zu den vorher beschriebenen Versuchsreihen. Es war wieder erforderlich, Versuche unterschiedlicher Dauer zu fahren, um entsprechende Katalysatorproben zu erhalten. Die Syntheseergebnisse wurden mit den Ergebnissen des Standardkatalysators verglichen. In der Literatur wurde beobachtet, daß die Vergiftung mit Halogeniden zumindest teilweise reversibel ist. Auch dieser Effekt wurde in einem Versuch längerer Dauer überprüft.

In Abbildung 3.1 ist das Programm der durchgeführten Syntheseuntersuchungen zusammengestellt.
Bei den Katalysatoren A, B und D wurden zunächst nur reduzierte Proben der verschiedenen Typen hergestellt. Der reduzierte Katalysatortyp A entsprach dem bei den Katalysatortypen C(1) und C(2) zur Synthese eingesetzten Kontakt. Bei A, B und D wurden Proben aus der Anfahrphase genommen, um eventuelle Veränderungen des Kontaktes während dieser Zeit festzustellen.

Bei allen Katalysatoren war noch ein Einsatz unter Synthesebedingungen erforderlich. Einige Besonderheiten waren zu beachten. Bei Katalysatortyp A waren ein oder mehrere zusätzliche Syntheseversuche zur Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf die Syntheseergebnisse notwendig. Bei Typ C(1) wurde neben längeren Synthesezeiten auch der Syntheseverlauf bei sehr kurzen Zeiten (einige Stunden) genauer untersucht, um die in diesem Bereich zu erwartenden Verschiebungen in den Katalysatoreigenschaften bewerten zu können. Bei Typ D wurde in einem Versuch das Gift erst nach Beginn der Synthesephase aufgegeben.



x der Pfeil bezeichnet den Zeitpunkt der Giftaufgabe

Abbildung 3.1 Schematische Aufstellung der erforderlichen Syntheseversuche

3.1.4 Anforderungen an die Versuchsanlage

Zur Durchführung der Syntheseversuche wurde eine geeignete Versuchsapparatur erstellt, die insbesondere den folgenden Anforderungen genügen mußte:

- Die Anlage mußte kontinuierlich über einige hundert Stunden betreibbar sein
- Die Analytik (gaschromatographisch) mußte automatisiert sein, um während der Versuchsdauer regelmäßig Proben ziehen zu können
- Die Analytik mußte die Permanentgase CO, H_2 und Ar (als innerer Standard) und die Produkte CO_2, sowie die vor allem interessierenden Kohlenwasserstoffe im Bereich C_1 bis C_4 erfassen (die höheren Kohlenwasserstoffe wurden als Summe C_{5+} indirekt über eine Bilanzierung ermittelt).

Der eigentliche Reaktor mußte darüber hinaus noch einige weitere Bedingungen erfüllen:

- Wegen der erforderlichen Untersuchungen des Katalysators durften entlang der Kontaktschüttung nur geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten, um die Ausbildung von Gradienten in den Eigenschaften des Katalysators zu verhindern. Ein integral arbeitender Reaktor konnte daher nicht benutzt werden.
- Der gewählte Reaktortyp mußte es erlauben, in einem Bereich technisch interessanter Umsätze zu fahren, so daß ein Differentialreaktor, der nur kleine Umsätze zuläßt, nicht geeignet war.
- Der Reaktor mußte von seiner Konstruktion her zulassen, daß der Katalysator ohne Zutritt von Sauerstoff (Luft) entnommen werden konnte.

Zur Durchführung der Messungen wurde ein Kreislaufreaktor mit äußerem Gaskreislauf erstellt (Aufbau vergl. Kapitel 4), der bei hohen Kreislaufverhältnissen die erwähnten Anforderungen erfüllt. Reaktionstechnisch entspricht sein Verhalten dem eines idealen Rührkessels. Entlang der Katalysatorschüttung traten nur geringe Konzentrations- oder Temperaturgradienten auf. Außerdem konnten wegen der hohen Gasgeschwindigkeit (durch die Gasumwälzung) äußere Transporteinflüsse vernachlässigt werden.

Bei einem idealen Rührkessel wird die Auswertung der Syntheseversuche vereinfacht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten können aus den Versuchsdaten direkt ermittelt und bestimmten Betriebsbedingungen (Temperatur, Konzentrationen) zugeordnet werden. Ähnliches gilt für weitere Größen wie Umsatz und Selektivität.

Da die Reaktion unter Volumenkontraktion verläuft, ist es sinnvoll, die oben genannten Größen aus Eingangs- und Ausgangsmolenströmen zu ermitteln.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente i gilt:

$$-r_i = \frac{\dot{n}_i^e - \dot{n}_i^o}{m_{Kat}} \left[\frac{mol}{hg_{Kat}}\right]$$

Der Umsatz kann ebenfalls aus den Molenströmen berechnet werden:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^o - \dot{n}_i^e}{\dot{n}_i^o} \times 100 \quad [\%]$$

Die Selektivitäten sollen in C-Atom-% angegeben werden. Auf Grund des Rührkesselverhaltens ist keine Unterscheidung zwischen "differentieller Selektivität" und "Selektivität" erforderlich. Es gilt:

$$\sigma_i = \frac{\dot{n}_i^e}{\dot{n}_{CO}^o \times X_{CO}} \times 100 \quad [\%]$$

Bei der Betrachtung der Kohlenwasserstoffe wird deren Selektivität im folgenden nicht auf den gesamten CO-Umsatz bezogen, sondern auf den CO-Umsatz zu Kohlenwasserstoffen, der dadurch erhalten wird, daß der Umsatz zu CO_2 vom Gesamtumsatz abgezogen wird. Lediglich die CO_2-Selektivität bezieht sich auf den Gesamtumsatz an CO.

3.2 Charakterisierung der Katalysatorproben

Die Auswertung der Literatur (vergl. Kapitel 2) ergab, daß wegen der zahlreichen unterschiedlichen Belastungen, denen der Katalysator ausgesetzt ist, Veränderungen sowohl der physikalischen Eigenschaften als auch der chemischen Beschaffen-

heit der Oberfläche zu erwarten sind. Daher wurden ausgewählte Proben der verschiedenen Katalysatortypen aus unterschiedlichen Stadien der Vorbehandlung und der Synthese weiteren Untersuchungen unterworfen.

Zur physikalischen Charakterisierung der Kontakte wurden das Porensystem und die Oberfläche der Katalysatoren vermessen.

Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche wurden durch Chemisorptionsmessungen mit CO und H_2 als Reaktanden und C_2H_4 als wichtigem Produkt charakterisiert.

Im folgenden werden die benutzten Untersuchungsmethoden und deren Grundlagen vorgestellt. Eine Obersicht hierzu geben Gregg und Sing /106/.

3.2.1 Oberfläche und Porenradienverteilung

Porenradienverteilung und Oberfläche wurden für den Makroporenbereich (Porenradien zwischen 50 und 7500 nm) und den Mesoporenbereich (Radien zwischen 1.5 und 50 nm) bestimmt.

Die BET-Oberfläche der Kontakte wurde nach einer von Haul und Dümbgen /107/ beschriebenen Methode ermittelt. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die BET-Gerade durch den Koordinatenursprung verläuft, das heißt, daß entsprechend der BET-Gleichung die Konstante C groß gegen 1 sein muß.

BET-Gleichung:

$$\frac{X}{n_a\,(1-X)} = \frac{1}{C\,n_m} + \frac{C-1}{C\,n_m}\cdot X$$

$X = P/P_S$ = reduzierter Druck

n_a = adsorbierte Menge [mol]

n_m = Monoschichtkapazität [mol]

C = Konstante

Mit $C \gg 1$ folgt:

$$\frac{X}{n_a\,(1-X)} = \frac{X}{n_m}$$

oder

$$n_m = n_a\,(1-X) = n_a\,\frac{P_S - P}{P_S}$$

Bei der Tieftemperaturstickstoffadsorption genügt dann die Bestimmung eines Punktes der Isotherme, um die Monoschichtkapazität n_m zu ermitteln und über den Platzbedarf des Stickstoffs die Oberfläche zu berechnen.

Der Makroporenbereich wurde durch Quecksilberdruckporosimetrie vermessen. Bei der Auswertung wurde für die Geometrie der einzelnen Poren Zylinderform angenommen. Für den Zusammenhang zwischen Druck und Porenradius gilt:

$$P = \frac{2\,\sigma\,\cos W}{r_p}$$

Die Oberflächenspannung σ für Quecksilber bei 20 °C wird mit 480 dyn/cm angegeben, der Kontaktwinkel W zwischen Quecksilber und typischen Feststoffen beträgt etwa 140°. Der Porenradius ist so direkt zu berechnen, das Porenvolumen erhält man aus dem Quecksilberverbrauch beim Füllen der Poren. Für einen Porenbereich mit dem mittleren Porenradius $\bar{r}_p$ und dem Porenvolumen V_p kann dann auch die Oberfläche O_p berechnet werden.
Es gilt:

$$O_p = \frac{2\,V_p}{\bar{r}_p}$$

Der Mesoporenbereich wurde durch Stickstoffadsorption bei tiefen Temperaturen vermessen. Die Messungen wurden in einer Vakuummikrowaage durchgeführt (vergl. Kapitel 4). Für die Auswertung wird vorausgesetzt, daß zylindrische Poren vorliegen, weiter wird angenommen, daß die Kelvin-Gleichung, die den Dampfdruck P einer Flüssigkeit in einer Kapillare mit dem Radius r_p beschreibt, anwendbar ist. Der Kontaktwinkel W wird gleich 0 gesetzt, so daß cos W = 1 ist. Die Gleichung lautet in dieser vereinfachten Form dann:

$$\ln (P/P_S) = -\,2\,V\sigma\,/\,r_p\,R\,T$$

V = Molvolumen des flüssigen Stickstoffs
σ = Oberflächenspannung
P_S = Sättigungsdampfdruck

Bei einem bestimmten Druck P sind alle Poren mit einem Radius kleiner oder gleich dem zugehörigen Radius r_p mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Aus der Isotherme kann dann die zugehörige adsorbierte Menge Stickstoff ermittelt werden, aus der ein entsprechendes Volumen an flüssigem Stickstoff und damit das Porenvolumen und die Oberfläche berechnet werden kann. Das Volumen an flüssigem Stickstoff muß noch korrigiert werden. Schon vor der Kondensation in der Pore ist eine adsorbierte Schicht vorhanden, deren Dicke sich folgendermaßen berechnen läßt.

$$t_w = 3.5 \quad (5/\ln (P_S/P))^{1/3}$$

Aus Volumen und Oberfläche der Poren läßt sich für den untersuchten Radienbereich ein mittlerer Porenradius definieren:

$$\bar{r}_p = 2\, V_p/O_p$$

Die Porenradienverteilung wurde jeweils aus dem Desorptionszweig der Isotherme ermittelt.

3.2.2 Chemisorptionsmessungen

Mit CO und H_2 als den wesentlichen Reaktionspartnern wurden Chemisorptionsmessungen durchgeführt, um Informationen über die Zahl der für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Zentren zu erhalten. Als wichtiges Syntheseprodukt wurde Äthylen zu den Adsorptionsmessungen eingesetzt, da die C_2-Zwischenstufe auf dem Katalysator sowohl für die Bildung von Äthylen und Äthan als auch für den weiteren Kettenaufbau von Bedeutung ist. Aus diesen Messungen wurden Ansätze zur Erklärung von Veränderungen in der Produktverteilung erwartet. Die Adsorptionsisothermen wurden in einer Vakuummikrowaage gemessen.

Die Adsorptionsisothermen wurden rein formal nach einem Langmuir-Einzentrenmechanismus ausgewertet, ohne daß damit eine Aussage über den Adsorptionsmechanismus getroffen werden sollte. Auf der Basis der so formal ermittelten Adsorptionszentrenzahlen pro Oberflächeneinheit wurde das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Katalysatorproben für die eingesetzten Gase miteinander verglichen.

Die Monoschichtkapazität wurde mit den Daten der Adsorptionsisothermen aus der linearisierten Form der Langmuir-Gleichung ermittelt.

Langmuir-Gleichung:

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{b\ P}{1 - b\ P}$$

b = Adsorptionskoeffizient

Linearisierte Form:

$$\frac{P}{n_a} = \frac{1}{b\ n_m} + \frac{P}{n_m}$$

3.3 Zusammenfassung der Untersuchungsmethodik

Entsprechend den obigen Ausführungen kann der Ablauf der Untersuchungen in die folgenden vier Abschnitte unterteilt werden.

- Es wurden Syntheseversuche mit unterschiedlichen Katalysatortypen durchgeführt, die ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling durch Veränderungen in der Vorbehandlungsprozedur oder durch Vergiftung erhalten wurden. Dabei wurde das Syntheseverhalten der verschiedenen Kontakte beobachtet (das heißt Aktivität und Selektivität, sowie das Langzeitverhalten der Katalysatoren). Die durchgeführten Experimente mußten eine Unterscheidung der katalysatorbedingten und der durch die Betriebsbedingungen verursachten Effekte auf Aktivität, Selektivität und Langzeitverhalten zulassen.
- Mit den verschiedenen Katalysatortypen wurden Syntheseversuche unterschiedlicher Betriebsdauer durchgeführt, um Katalysatorproben aus verschiedenen Phasen der Synthese (Reduktion, Anfahrphase, Synthese) zu erhalten, die einer weiteren Untersuchung zugeführt wurden.

- Die Katalysatorproben wurden durch physikalische Größen - Oberflächen, Porenradienverteilung - und die Adsorptionseigenschaften für Reaktanden und Produkte charakterisiert.
- Aus dem zeitlichen Verlauf der Veränderung der Katalysatoreigenschaften und der Syntheseergebnisse einerseits und den sich ergebenden Unterschieden zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Kontakttypen und deren Syntheseverhalten andererseits, wurde versucht, Korrelationen zwischen den Katalysatoreigenschaften und dem Verhalten unter Synthesebedingungen aufzufinden.

4. Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung

Im folgenden werden die zur Durchführung der Syntheseversuche und zur Untersuchung der Katalysatorproben verwendeten Apparaturen beschrieben und die experimentelle Vorgehensweise dargestellt.

4.1 Syntheseanlage

Ein Fließbild der Syntheseapparatur findet sich in Abbildung 4.1. Die Anlage ist für Drücke bis 20 bar und Temperaturen bis 400 °C ausgelegt. Die Spezifikationen der verwendeten Geräte finden sich in Anhang E.

Der Aufbau der Anlage ergibt sich aus den in Kapitel 3 formulierten Anforderungen an die Versuchsapparatur.
Die Anlage gliedert sich in die Teile:

- Gasdosierung
- Reaktionssystem
- Abscheidung fester und flüssiger Produkte
- gaschromatographische Analytik

Auf die Analytik wird unter 4.2 noch näher eingegangen.

Gasdosierung

Die Apparatur wird aus Gasdruckflaschen über Druckminderer mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenmomoxid und Argon als Synthesegas, mit Wasserstoff zur Reduktion oder zum Erhöhen des H_2-Partialdruckes im Synthesegas, sowie mit Argon als Inertgas zum Spülen und Abdrücken der Anlage versorgt. Die Gase treten über die Absperrventile V 1 - V 3 in die Apparatur ein. Die Volumenströme an Synthesegas und Wasserstoff werden über die Nadelventile V 4 beziehungsweise V 5 und die Schwebekörperdurchflußmesser G 1 und G 2 eingeregelt. Die Regelung des Argonstromes erfolgt mit dem Nadelventil V 6. Der Gesamtdruck in der Gasversorgung wird mit dem Manometer P I 1 überwacht. Zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem Synthesegas oder dem Wasserstoff wird der Gasstrom durch eine Schüttung von Molekularsieb 5 Å geführt. Zur Analyse des Frischgases kann ein Teilstrom über das Absperrventil V 7 und das Nadelventil V 8 zur Analytik geleitet werden. Über

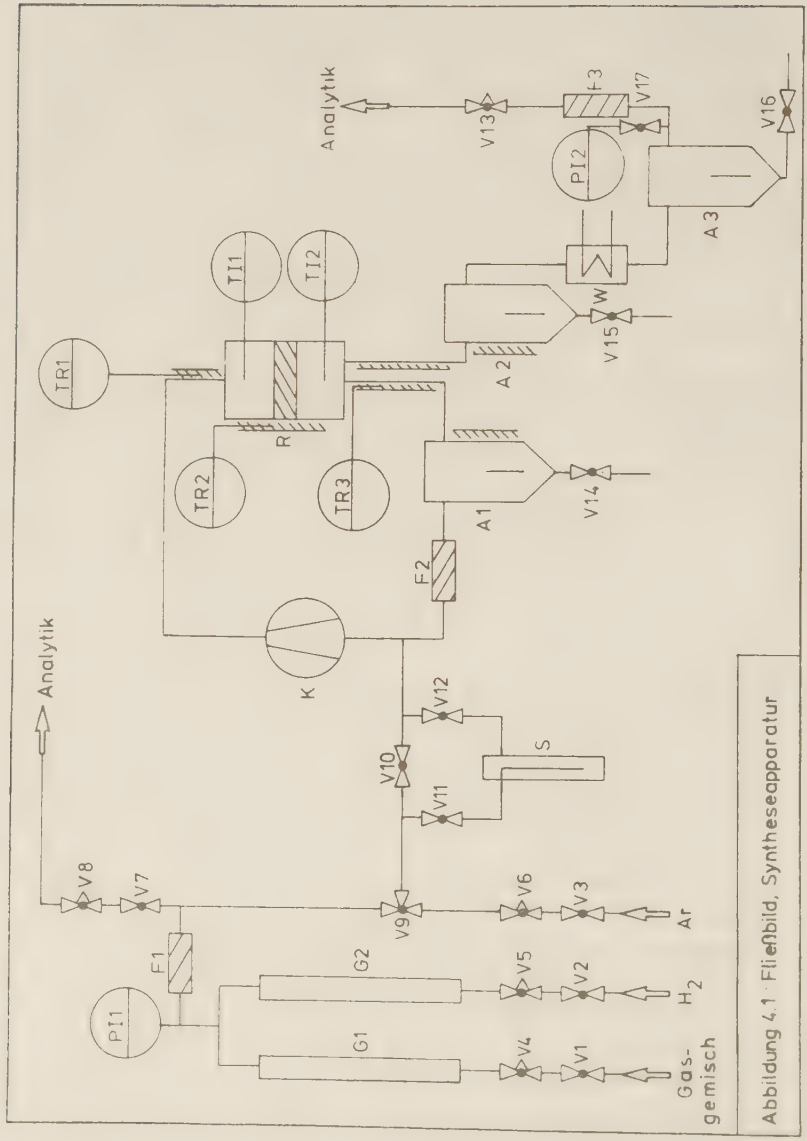


Abbildung 4.1 Fließbild, Syntheseapparatur

den Dreiwegehahn V 9 können alternativ Synthesegas und Wasserstoff oder Argon zum Reaktionssystem geführt werden. Über die Absperrventile V 10 bis V 12 kann das Gas entweder direkt zum Reaktionssystem gelangen oder erst nach einem Durchtritt durch den Sättiger S, in dem das Gas bei vorgegebener Temperatur entsprechend dem Dampfdruck der dort enthaltenen Flüssigkeit (z.B. Chloroform) mit dieser Komponente gesättigt wird.

Reaktor

Das Reaktionssystem stellt einen Kreislaufreaktor mit äußerer Gasrückführung dar. Das Gas wird im Kreislauf durch den Membrankompressor K gefördert. In der Vorheizung (TR 1) wird es auf Synthesetemperatur vorgeheizt und tritt dann von oben in die Katalysatorzelle R (vergl. Abbildung 4.2) ein.

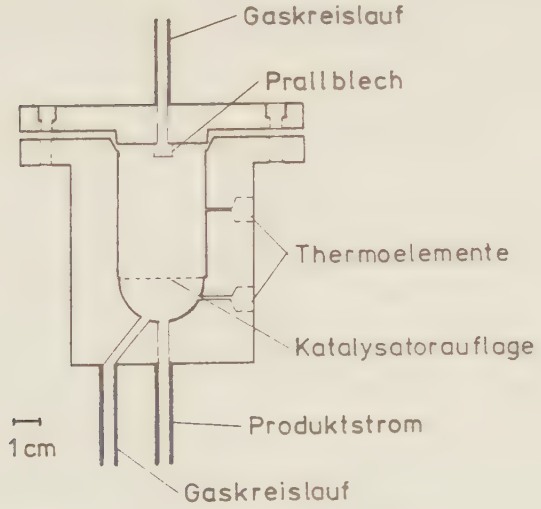


Abbildung 4.2 : Katalysatorzelle

Der Gasstrom trifft hier zunächst ein Prallblech, um die Strömung zu brechen und so die Ausbildung von Totvolumina zu vermeiden. Die Katalysatorschüttung ist zwischen zwei Sieben angeordnet. Es können maximal 24 ml Katalysator eingefüllt werden. Oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung sind Temperaturmeßstellen (T I 1, T I 2, NiCrNi-Thermoelemente) angeordnet. Im Betrieb war die Temperaturdifferenz zwischen den Meßstellen meist kleiner 5°C. Die Katalysatorzelle wird von außen beheizt (TR 2). Das Gas kann die Katalysatorzelle auf zwei Wegen verlassen, der Hauptteil wird als Kreislaufgas umgepumpt, ein Teil wird als Produktstrom ausgeschleust und zur Abscheidung und Analytik geführt. Das Kreislaufgas tritt in den beheizten Abscheider A 1 ein, dessen Temperatur durch TR 3 auf etwa 120 °C geregelt wird. Hier werden gebildete wachsförmige Produkte aus dem Gasstrom entfernt, um die Pumpe K vor Verschmutzung zu schützen. Über V 14 kann das Wachs, falls erforderlich, während des Betriebes ausgeschleust werden. Der Metallsinterfilter F 2 fängt eventuell auftretenden Katalysatorabrieb auf. Vor dem Erreichen der Pumpe wird dem Kreislaufgas ein dem entnommenen Produktstrom entsprechender Frischgasanteil zugesetzt. Dadurch und durch die niedrige Temperatur in der Nachheizung (TR 3) wird die Gastemperatur so weit gesenkt ($T < 200$ °C), daß der Kompressor keinen Schaden nimmt.

Abscheidesystem

Der Produktstrom wird zunächst in den ebenfalls durch TR 3 beheizten Abscheider A 2 geführt. Hier werden die wachsartigen Produkte abgetrennt, die über V 15 entnommen werden können. Der Gasstrom wird dann in einem Kühler W auf Kühlwassertemperatur abgekühlt (ca. 10 - 15 °C). Im ebenfalls gekühlten Abscheider A 3 wird der unter diesen Bedingungen kondensierbare Anteil des Reaktionswassers und der flüssigen Syntheseprodukte abgetrennt. Die Produkte können über V 16 entnommen werden. Nach dem Abscheider ist die Druckmeßstelle P I 2 angeordnet, die den Druck im Reaktionssystem anzeigt. Über den Metallsinterfilter F 3 gelangt der Gasstrom zum Vordruckregler V 13, mit dem der Betriebsdruck eingestellt wird. Über

V 13 wird der Gasstrom entspannt und zur Analytik geführt.

Der im Gaskreislauf eingesetzte Membrankompressor K ist mit einer Teflonmembran ausgerüstet und daher zunächst nur für den Betrieb bei Normaldruck geeignet. Die Pumpe wurde deshalb in ein Druckgefäß eingebaut, das es ermöglichte, den Betriebsdruck an der Membran von außen durch einen etwa gleich hohen Druck zu kompensieren, so daß die Membran entlastet wird und die Pumpe nur den Druckabfall im Kreislauf selbst überwinden muß.

Zur Durchführung der Versuche wurden zwei der beschriebenen Reaktionssystems parallel betrieben.
Die Gesamtanlage wurde von einem Gaswarngerät, das auf brennbare Gase anspricht (Meßprinzip: Messung der Verbrennungswärme der an einem Kontakt adsorbierten Gase) überwacht. Das Warngerät war mit einer automatischen Abschalteinrichtung gekoppelt, die bei Gasausbruch den Zufluß der brennbaren Gase (Synthesegas, H_2) durch Schließen von Magnetventilen unterbrach und die Stromversorgung der Heizungen ausschaltete.

Versuchsdurchführung

Zunächst wurde die benötigte Katalysatormenge in die Katalysatorzelle eingewogen. Der Kontakt wurde dann im Reaktionssystem über Nacht bei 200 °C im Argonstrom ausgeheizt.

Nach der Ausheizperiode wurde die Reduktion des Katalysators eingeleitet. Dazu wurde zunächst die Temperatur der Katalysatorzelle auf 350 °C gesteigert. In einigen Fällen wurde unmittelbar vor Beginn der Reduktion 0.5 bis 1.5 ml Chloroform in flüssiger Form in die Vorheizung als Katalysatorgift eingespritzt. Die Menge wurde von den zunächst benutzten 0.5 ml auf 1.5 ml erhöht, um sicherzustellen, daß eine ausreichende Giftmenge den Katalysator erreicht (in einigen Fällen traten beim Injizieren kleinere Verluste an $CHCl_3$ auf). Nach Erreichen der Temperatur wurden im Reaktionssystem der gewünschte Wasserstoffdruck und -durchfluß eingeregelt. Danach wurde der Kreislaufkompressor eingeschaltet. Die Temperatur wurde bis zur gewünschten Reduktionstemperatur nachgeregelt. Das

Reduktionswasser wurde im Abscheidesystem aufgefangen, das Abgas wurde zusätzlich durch eine mit P_2O_5 gefüllte Falle geleitet und getrocknet, um das Reduktionswasser quantitativ zu erfassen.

Nach Abschluß der Reduktion wurde die Katalysatorzelle unter Argon je nach Ziel des Versuches auf die gewünschte Synthesetemperatur oder die Starttemperatur der Anfahrprozedur abgekühlt. Bei zunächst ausgeschaltetem Kompressor wurde das System dann auf Synthesedruck gebracht und der gewünschte Synthesegasdurchfluß eingestellt. Danach wurde der Kompressor eingeschaltet und die Temperatur, falls erforderlich, nachgeregelt.

Während der Anfahrphase wurde die Temperatur in Stufen von etwa 5 °C um rund 15 °C pro Tag gesteigert, wobei möglichst auf allen eingestellten Temperaturniveaus gaschromatographische Analysen gezogen wurden, um die Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase zu verfolgen. Die stufenweise Erhöhung der Temperatur konnte nicht immer in gleichen zeitlichen Abständen erfolgen, außerdem erwies es sich als schwierig, die Höhe der Temperatursprünge genau zu reproduzieren.

Die Bedingungen der Anfahrphase und der sich daran anschließenden Synthese für die einzelnen Versuche sind in Kapitel 5 enthalten. Auch während der Synthesephase wurden regelmäßig Analysen gezogen. Meist wurden während der Synthese Druck, Temperatur und Durchfluß konstant gehalten, in einigen Fällen wurden die Betriebsbedingungen auch geändert.

Zur Beendigung eines Versuches wurde zunächst die Reaktorheizung abgestellt. Anschließend wurden noch unter Druck die Abscheider jeweils in ein Druckgefäß entleert. Danach wurde das System auf Normaldruck entspannt und das Synthesegas durch einen Argonstrom verdrängt. Nach Abkühlen des Reaktors wurde die Katalysatorzelle ausgebaut und der Kontakt in einer inerten Atmosphäre entnommen. Zur Vorbereitung der Katalysatorproben auf die weiteren Untersuchungen wurden diese dann bei Drücken unter 1 Torr und etwa 300 °C ausgeheizt, um in den Poren enthaltenes Wachs abzudestillieren. Der Gewichtsverlust aller Proben betrug dabei zwischen 0.7 und 1 %.

4.2 Analytik

Entsprechend der Aufgabenstellung der Arbeit mußte die Analytik die Permanentgase CO, H_2, Ar sowie CO_2 und die C_1- bis C_4-Kohlenwasserstoffe erfassen. Außerdem war es erforderlich, die Analytik weitgehend zu automatisieren, wobei die beiden parallel betriebenen Reaktionssysteme gleichwertig berücksichtigt werden mußten. In Abbildung 4.3 findet sich ein vereinfachtes Schaltbild des hierzu erstellten analytischen Systems.

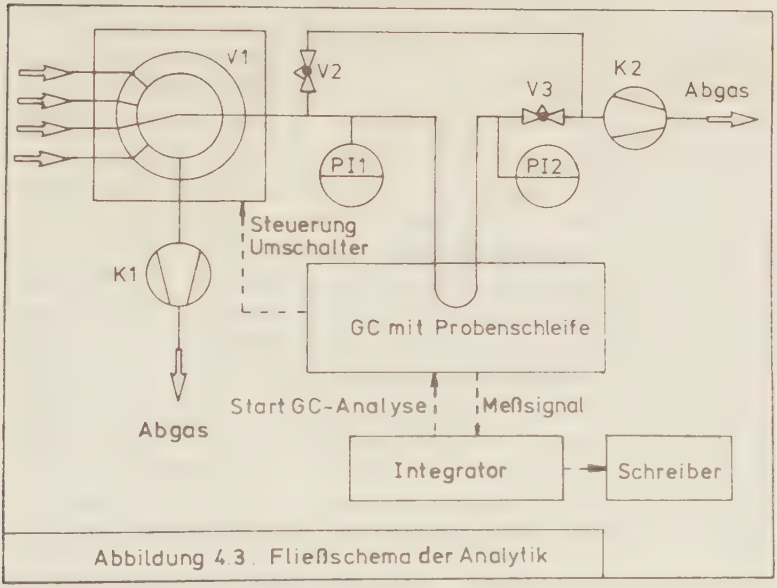


Abbildung 4.3. Fließschema der Analytik

Die Analyse der oben genannten Substanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs AGC 111 H der Firma Carle durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Säulenschaltung (Application 157 A, Refinery Gas Analysis) ausgerüstet, die es erlaubt, in

einem Analysendurchgang bei zweimaliger Aufgabe einer Probe die gewünschten Komponenten zu trennen und zu bestimmen. Die zur Trennung benutzten Säulen und die Betriebsbedingungen der Analyse sind im Anhang D tabellarisch erfaßt. Dort findet sich auch ein typisches Chromatogramm. Das Gerät ist weiterhin mit einem HTS (Hydrogen Transfer System) ausgerüstet, das mit Hilfe einer Palladium-Permeationszelle den Wasserstoffanteil der Probe aus einem He- in einen N_2-Trägergasstrom überträgt und so eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs in einer mit Stickstoff betriebenen Wärmeleitfähigkeitszelle erlaubt. Die Bestimmung der übrigen Komponenten erfolgt im Heliumträgergasstrom ebenfalls mit einem WLD. Beide Wärmeleitfähigkeitszellen sind mit Thermistoren ausgerüstet. Höhere Kohlenwasserstoffe, die nicht bestimmt werden, werden durch eine "Backflush-Schaltung" aus den Säulen zurückgespült, so daß die Verschmutzung der Säulen gering bleibt.

Für alle Komponenten wurden relativ zu Methan als Bezugssubstanz Eichfaktoren gemessen. Durch Variation der einzelnen Konzentrationen wurde für die verschiedenen Komponenten festgestellt, daß im Bereich der unter Synthesebedingungen zu erwartenden Konzentrationen die Wärmeleitfähigkeitszellen linear arbeiten. Die Eichfaktoren sind in Anhang D zusammengestellt und werden dort auch mit Literaturdaten /108/ verglichen. Die Faktoren für die Kohlenwasserstoffe und CO_2 wurden täglich durch eine Eichmessung mit einem CH_4/Ar-Gemisch (9.66 % CH_4) überprüft und, falls erforderlich, korrigiert. Zusätzlich wurden ebenfalls täglich die Faktoren für CO, H_2 und Ar durch Vermessung des Frischgases bekannter Zusammensetzung überprüft.

Das gesamte automatisierte Analysensystem umfaßt die folgenden Einheiten:

- Umschalter für die Probenahmestelle mit einer Druckregelung für die Gasprobenschleife
- automatischer Gaschromatograph
- Integrator, Schreiber.

Der Gaschromatograph ist jeweils nach dem vorprogrammierten Durchlauf der Säulenschaltsequenz vom Eingeben der ersten Probe bis zum Abschluß der Analyse nach dem Backflush-Vorgang automatisch für den Start eines erneuten Analysenganges bereit. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, wird der Zeittakt, in dem Analysen neu gestartet werden, durch eine elektronische Uhr des Integrators, die zu programmierbaren Zeiten einen elektrischen Schaltvorgang auslösen kann (zum Beispiel Ansteuerung eines Relais') festgelegt.

Eine Zeitfunktion des Gaschromatographen steuert den Probenwähler V 1 an. Die vier in Abbildung 4.3 gezeigten Probenströme zu V 1 sind die Produktgase der Reaktionssysteme 1 und 2, das Synthesegas und das oben erwähnte Eichgas. Das pneumatisch betätigte Ventil V 1 kann entweder manuell oder durch ein elektrisches Signal vom aktuell eingestellten Probenstrom zum nächsten weitergestellt werden, wobei nach Abfragen der letzten Probenstelle automatisch wieder die erste angewählt wird. Der Probenstrom aus dem Abscheidesystem liegt nach dem Entspannen noch mit leichtem Überdruck vor, so daß mit dem Vordruckregeler V 2 der Vordruck vor der Gasprobenschleife konstant gehalten wird. Der Kompressor K 2 saugt den Gasstrom durch die Probenschleife, wobei der Druckregler V 3 den Druck nach der Probenschleife konstant hält. Damit ist das Druckgefälle über die Probenschleife und der Gasstrom festgelegt. Der Füllgrad der Gasschleife wird so konstant gehalten, um eine hohe Reproduzierbarkeit der Analysen zu ermöglichen.

Die Probenströme, die jeweils nicht zur Schleife gehen, werden ständig vom Kompressor K 1 zum Abgas geführt, so daß die Leitungen bis zum Umschalter immer mit den zu analysierenden Gasen gespült werden.

Wie bereits erwähnt, wurden das Eichgas und das Synthesegas nur einmal täglich vermessen. Die Produktströme wurden je nach Anforderungen der Versuchsreihe in Abständen zwischen 1 und 2 1/2 h abgefragt. Bei parallelem Betrieb der Reaktionssysteme betrug der Abstand zwischen zwei Produktanalysen aus einem Reaktor dann maximal 5 h.

4.3 Apparaturen zur Untersuchung der Katalysatoren

Eine detaillierte Beschreibung der nachstehend aufgeführten Apparaturen und ihrer experimentellen Handhabung findet sich bei Lohrengel /73/. Im folgenden wird in den wesentlichen Punkten die Durchführung der verschiedenen Untersuchungen vorgestellt.

Hg-Druckporosimetrie

Für die Messungen wurde ein Druckporosimeter vom Typ 1500 der Firma Carlo Erba eingesetzt. Das Gerät kann Poren zwischen etwa 5 und 7500 nm erfassen. Der Meßdruck liegt zwischen 0 und 1500 bar. Das Porosimeter ist mit einem Prozeßrechner gekoppelt, der die Meßwerterfassung übernimmt.

Der Druck wird stufenweise erhöht, bei jeder Druckerhöhung wird abgewartet, bis das Quecksilber die entsprechenden Poren vollständig gefüllt hat. Die verbrauchte Quecksilbermenge wird zusammen mit dem zugehörigen Druck registriert.

Areameter

Der theoretische Hintergrund der Messungen wurde bereits in Abschnitt 3 dargestellt.

Die Meßapparatur besteht im wesentlichen aus zwei volumengleichen Adsorptionsgefäßen, die über ein Differenzdruckmanometer miteinander verbunden sind. In einem der beiden Gefäße befindet sich die zu vermessende Probe, zur Untersuchung wurde jeweils etwa 1 g Katalysator eingewogen. Beide Gefäße werden bei Raumtemperatur mit Stickstoff gefüllt (Atmosphärendruck). Dann werden die Gefäße auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Durch die Adsorption von Stickstoff an der Probe tritt ein Druckunterschied zwischen den Probekolben auf, der am Differenzdruckmanometer angezeigt wird. Aus dem Differenzdruck kann die adsorbierte Menge und damit die Oberfläche der Probe ermittelt werden.

Zur Vorbereitung der Messung wurden die Proben von adsorbierten Fremdgasen befreit. Dazu wurden die Katalysatoren 5 h in einem trockenen Argonstrom bei 300 °C ausgeheizt.

Vakuummikrowaage

Die Vakuummikrowaage wurde benutzt, um gravimetrisch Adsorptionsisothermen aufzunehmen. Es wurden Physisorptionsmessungen mit Stickstoff vorgenommen, um die Porenradienverteilung im Bereich 1.5 - 50 nm zu bestimmen und um aus der Adsorptionsisotherme die BET-Oberfläche zu ermitteln. Weiterhin wurden Chemisorptionsmessungen mit Reaktanden und Produkten durchgeführt.

Die Gesamtapparatur besteht im wesentlichen aus den folgenden Einheiten (vergl. auch /73/):

- Mikrowaage mit Regel- und Meßeinrichtungen
- Öl-Diffusionspumpstand
- Gasversorgung

Die Mikrowaage des Typs 4433 der Firma Sartorius ist mit einem Regelverstärker und mit einem Digitalvoltmeter ausgerüstet. Es handelt sich hierbei um eine Balkenwaage, bei der die Auslenkung des Waagebalkens elektronisch kompensiert wird. Die Waage ist mit drei Meßbereichen ausgestattet:

Bereich	Empfindlichkeit	maximale Gewichtsdifferenz
1	0.01 mg	100 mg
2	0.001 mg	10 mg
3	0.0001 mg	1 mg

Vor Beginn der Messungen muß die Waage umso genauer austariert werden, je genauer man messen will. Die Messungen wurden im Bereich 2 durchgeführt. Die Gewichtsänderungen werden digital angezeigt und können außerdem über einen Schreiber mit der Zeit verfolgt werden. Probe- und Gegengewichtsstutzen der Waage können auf gleiche Temperatur geheizt werden. Neben dem Betrieb bei konstanter Temperatur ist auch die Aufgabe eines Temperaturprogrammes möglich.

Die Vakuummikrowaage konnte mit einem Öl-Diffusionspumpstand auf Drücke zwischen 10^{-6} und 10^{-7} Torr evakuiert werden. Das Vorvakuum für die Diffusionspumpe wurde mit einer Drehschieberpumpe erzeugt. Die Druckmessung im Hochvakuumteil erfolgte mit einem Penning-Vakuummeter im Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-7} Torr. Während der Adsorptionsmessungen wurde ein mechanischer

Absolutdruckmesser benutzt, der im Bereich zwischen 0 und 760 Torr auf $\pm$ 0.5 Torr genau arbeitet. Über ein Differenzdruckmanometer, das den Differenzdruck zwischen dem Druck in der Apparatur und dem Umgebungsdruck mißt, kann die Waage zur Aufnahme von N_2-Adsorptionsisothermen an einen Prozeßrechner angeschlossen werden, der über Magnetventile die Apparatur evakuieren oder mit N_2 belüften kann und so den Adsorptions-und den Desorptionszweig der Isothermen vermißt und auswertet.

Über die Gasversorgung der Apparatur kann die Probe mit N_2, CO, H_2 sowie mit weiteren Gasen (z.B. Kohlenwasserstoffen) beaufschlagt werden.

Zur Durchführung sowohl der Physisorptions- wie auch der Chemisorptionsmessungen wurde die jeweilige Katalysatorprobe unter Luftausschluß eingewogen und die Waage austariert. Danach wurden die Proben im Vakuum (10^{-6} - 10^{-7} Torr) ausgeheizt, um eventuell vorhandene Wachsreste aus der Synthese zu entfernen und die Proben von adsorbierten Fremdgasen zu befreien. Auf die Bedingungen beim Ausheizen, wie Temperatur und Dauer, wird im Zusammenhang mit der Darstellung der Ergebnisse näher eingegangen.

Vor Beginn jeder Messung wurde mit Ar eine Untersuchung zur Auftriebskorrektur durchgeführt, da Probe und Gegengewicht meist unterschiedliche Dichte haben. Dazu wird die Änderung der Gewichtsanzeige bei einer stufenweisen Druckerhöhung mit einem Inertgas (N_2 oder Ar) bei Raumtemperatur verfolgt. Anschließend wird die Apparatur wieder evakuiert.

Die Aufnahme der N_2-Isotherme erfolgte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Der N_2-Druck in der Apparatur wurde stufenweise erhöht. Auf jeder Stufe wurde gewartet, bis die Probe gewichtskonstant war. Die Gewichtszunahme entspricht jeweils der adsorbierten N_2-Menge. Bei Erreichen von etwa 1 atm wurde die Adsorptionsmessung beendet und der Druck dann wieder stufenweise gesenkt, um in gleicher Weise den Desorptionszweig der Isotherme zu vermessen. Aus den Messungen wurde wie in Kapitel 3 beschrieben die Porenradienverteilung sowie die BET-Oberfläche ermittelt.

Die Chemisorptionsmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde jeweils nur der Adsorptionszweig vermessen. Die Vorgehensweise entspricht der der Messung der N_2-Isotherme. Als Meßgas wurden CO, H_2 und C_2H_4 eingesetzt. Die Adsorption ist bei der Aufnahme der Isothermen häufig von einem langsameren Prozeß überlagert, der ebenfalls zur Gewichtszunahme führt. Je nach Art des Meßgases ist eine Kohlenstoffabscheidung, Carbidbildung, Oxidbildung oder eine Hydridbildung denkbar. Diese Prozesse können über lange Zeiten (bis zu einigen Tagen) zu einer ständigen Gewichtszunahme führen /73/. Der eigentliche Adsorptionsvorgang ist meist erheblich schneller beendet.

Da die durchgeführten Adsorptionsmessungen nicht ausreichen, um die Ergebnisse auf das Auftreten solcher langsamen Prozesse zu überprüfen, wurde beim Aufnehmen der Isothermen eine einheitliche Vorgehensweise benutzt, um so eine Basis für einen Vergleich der Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Katalysatorproben zu schaffen.

In die evakuierte Apparatur wurde das Meßgas zunächst jeweils bis zu einem Druck von 50 Torr eingelassen. Die Gewichtszunahme der Probe mit der Zeit wurde verfolgt und der nach 10 min erreichte Wert als erster Punkt der Isotherme notiert. Danach wurde der Druck in Stufen von 100 Torr weiter erhöht bis zum Enddruck von 750 Torr. Nach jeder Druckerhöhung wurde wie beim ersten Punkt 10 min gewartet und das dann erreichte Gewicht in die Auswertung aufgenommen. Im allgemeinen war das Gewicht der Probe zu diesem Zeitpunkt konstant, in einigen Fällen war die Gewichtszunahme noch nicht abgeschlossen. Anschließend wurde die nächste Druckstufe eingestellt. Wie bereits erwähnt, wurden die so erhaltenen Wertepaare (Druck - Gewicht der adsorbierten Menge) zur formalen Auswertung nach dem Langmuir-Ansatz genutzt. Die bei dieser Auswertung für die linearisierte Auftragung erhaltenen Regressionskoeffizienten lagen in der Regel zwischen 0.99 und 1.

Nach Abschluß einer Adsorptionsmessung wurde die Waage zunächst bei Raumtemperatur evakuiert, um den auf diese Weise desorbierbaren Anteil der adsorbierten Menge zu bestimmen, danach wurde der Katalysator aufgeheizt, um eine weitere Desorption der Oberflächenbelegung zu erreichen. Vor allem bei CO und H_2 war

die Desorption nicht reproduzierbar, so daß für jede einzelne Messung wieder eine neue Probe in die Waage eingesetzt werden mußte.

4.4 Fehlerbetrachtung:

Im folgenden werden zunächst die abgeschätzten Fehler der einzustellenden Betriebsparameter und der direkten Meßwerte bei der Synthese zusammengestellt. Dann wird die Methode zur näherungsweisen Berechnung der Standardabweichung abgeleiteter Größen /109/ aus den Standardabweichungen der eingehenden Meßgrößen in etwas modifizierter Form benutzt, um den Fehler einiger wichtiger Größen abzuschätzen. Der Fehler soll mit der Reproduzierbarkeit der Messungen verglichen werden.

Die Betriebsparameter bei der Synthese sind die Reaktionstemperatur, der Synthesedruck, der Eingangsvolumenstrom des Synthesegases und die Katalysatormenge. Da mit einem vorgemischten Gas gearbeitet wurde, konnten die Konzentrationen der Reaktanden am Eingang nicht variiert werden, so daß diese Werte nicht unter den Betriebsparametern aufgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur wird als Mittelwert zwischen der oberen und der unteren Meßstelle im Reaktor festgelegt. Geht man davon aus, daß der Temperaturgradient nicht größer als 5 °C ist, so sollte der Fehler der mittleren Temperatur maximal $\pm$ 2.5 °C betragen. In einigen Fällen traten auch etwas höhere Temperaturgradienten auf.

Der Fehler des Gesamtdruckes P ist neben der Ungenauigkeit des Manometers (vergl. Spezifikationsliste) durch einen Ablesefehler mitbestimmt, der durch die Vibration der Anzeige wegen der Druckstöße des Kompressors verursacht wird. Der Fehler ist mit etwa $\pm$ 0.3 bar anzugeben, was bei einem Synthesedruck von 10 bar $\pm$ 3 % entspricht.

Der Ablesefehler der Schwebekörperdurchflußmesser ist mit etwa $\pm$ 0.4 Nl/h anzugeben. Da die eingeregelten Durchflüsse meist im Bereich zwischen 10 und 20 Nl/h lagen, muß mit

einem Fehler von 2 bis 4 % gerechnet werden, der bei höheren Volumenströmen kleiner wird.

Die eingesetzte Katalysatormenge konnte auf $\pm$ 0.1 g genau eingewogen werden. Bei einer Menge von 30 g entspricht das $\pm$ 0.3 %.

Die direkten Meßgrößen bei der Versuchsdurchführung ergeben sich aus den gaschromatographischen Analysen des Eingangs- und des Produktgases. Konzentrationsbestimmungen durch Gaschromatographie sind im allgemeinen mit einem Fehler von $\pm$ 3 % behaftet.

Die wichtigsten aus den genannten Betriebs- und Meßgrößen abgeleiteten Werte sind:

- Umsätze X_i
- Reaktionsgeschwindigkeiten r_i
- Selektivitäten σ_i

Hat eine Größe h eine funktionelle Abhängigkeit der Form

$$h = f(x, y, \ldots)$$

von den Meßgrößen oder Betriebsvariablen x, y, ..., so gilt näherungsweise für die Standardabweichung von h:

$$s \approx \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \cdot s_x^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2 \cdot s_y^2 + \ldots}$$

wobei S_x, S_y, ... die Standardabweichungen der Meßgrößen oder der Betriebsvariablen sind /109/.

Anstelle der einzelnen Standardabweichungen werden zur Abschätzung des Fehlers der abgeleiteten Größen die oben aufgeführten Fehlergrenzen eingesetzt.

Tabelle 4.1 enthält die Ergebnisse der Abschätzungen. Als Berechnungsbeispiele werden einige Werte aus Versuch 19 (vergl. Kapital 5 und Tabelle A3) ausgewählt. Hier stehen in einigen Fällen Wiederholungsmessungen zur Verfügung, so daß der Fehler mit der Reproduzierbarkeit verglichen werden kann.

Für die CO- und H_2-Umsätze sowie die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit wurden je zwei Versuchspunkte ausgewählt, wobei der eine den Bereich hoher Umsätze (große Konzentrationsänderung) repräsentiert, während der andere ein Beispiel für den Bereich kleiner Umsätze ist.

Wichtige Produkte der Synthese sind unter anderem CO_2, CH_4 und C_2H_4. Für diese Substanzen wurde für den Meßpunkt bei hohem Umsatz der Fehler der Selektivität (angegeben in C-Atom %) berechnet.

In Versuch 19 wurde der Punkt bei hohem Umsatz wiederholt eingestellt, so daß hier die Reproduzierbarkeit überprüft werden kann.

Tabelle 4.1: Fehlerabschätzung

abgeleitete Größe	Wert	absoluter Fehler	relativer Fehler	Wiederholungs-messungen *
X_{CO} +	63.54 %	2.2 %	3.5 %	63.37/63.54/65.8
X_{CO} o	26.28 %	4.4 %	16.7 %	-
X_{H_2} +	46.55 %	3.2 %	6.9 %	48.81/46.55/50.28
X_{H_2} o	20.34 %	4.8 %	23.7 %	-
r_{CO} x10^{3}+ mol/gh	4.02	0.24	6.0 %	3.99/4.02/4.17
r_{CO} x10^{3}o	3.17	0.54	17.0 %	-
CO_2 +	51.08 %	3.54 %	6.9 %	50.55/51.08/50.55
CH_4 +	16.88 %	1.16 %	6.9 %	17.43/16.88/17.15
C_2H_4 +	2.17 %	0.14 %	6.5 %	1.68/2.17/2.08

* Versuch 19, Referenzpunkte, vergl. Tabelle A3

\+ Versuch 19, Betriebszeit 153.75 h, vergl. Tabelle A3

o Versuch 19, Betriebszeit 163.45 h, vergl. Tabelle A3

Meist ist die Reproduzierbarkeit gleich groß oder besser als der abgeschätzte Fehler. Vor allem bei kleinen Umsätzen ist die Reproduzierbarkeit besser als der hohe berechnete Fehler, lediglich bei CO-Umsätzen unter 5 bis 10 % traten größere Streuungen in den abgeleiteten Größen auf.

5. Bedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen

Die Darstellung der Untersuchungsergebnisse wird in die beiden Abschnitte
- Syntheseuntersuchungen
- Charakterisierung der Katalysatoren
unterteilt.

5.1 Bedingungen und Ergebnisse der Syntheseversuche

Durch Voruntersuchungen wurde sichergestellt, daß das System mit guter Näherung als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden kann. Weiterhin wurde durch einen Leerraumversuch nachgewiesen, daß das Reaktionssystem selbst keine katalytische Aktivität für die Synthese besitzt (Anhang B).

Für die Syntheseversuche wurde ein Sinterkatalysator auf Basis Fe/V eingesetzt, der als Rohling in der oxidischen Form die folgende Zusammensetzung besitzt (Angaben in Mol%):

$Fe_2O_3 : V_2O_5 : ZnO : K_2CO_3 = 45.4 : 39.9 : 12.5 : 2.2$

Vor der Darstellung der Ergebnisse der Syntheseuntersuchungen werden im folgenden die Bedingungen dieser Messungen zusammengefaßt.

5.1.1 Oberblick über die Betriebsbedingungen

Die Untersuchungen wurden in dem nachstehend beschriebenen Bereich der Versuchsbedingungen durchgeführt.

Synthesedruck: Alle Syntheseversuche wurden bei einem einheitlichen Druck von 10 bar durchgeführt.

Synthesetemperatur: Der Temperaturbereich, in dem Messungen durchgeführt wurden, reicht von etwa 200 °C bis etwa 340 °C. Die Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen stammen vornehmlich aus der Anfahrprozedur, bei hohen Temperaturen wurde vor allem an vergifteten und desaktivierten Katalysatoren gemessen.

Synthesegaszusammensetzung: Es wurde ein vorgemischtes Synthesegas verwendet, dessen Zusammensetzung $CO : H_2 : Ar$ etwa 40 : 40 : 20 Volumen-% entsprach. Die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Komponenten waren:

CO	38.2	-	40.5	%
H_2	37.1	-	42.1	%
Ar	19.7	-	22.4	%

In einem Fall wurde die Zusammensetzung durch Zumischen von H_2 zum Synthesegas gezielt verändert (vergl. Tabelle A10). Es wurde die Synthesegaszusammensetzung CO : H_2 : Ar = 14.96 : 76.79 : 8.25 eingestellt.

Raumgeschwindigkeit: Es wurde bei Raumgeschwindigkeiten zwischen etwa 300 und 4000 Nl/lh gemessen. Im allgemeinen betrug die Raumgeschwindigkeit 500 bis 1000 Nl/lh.

Umsätze: Es wurden CO-Umsätze bis zu 90 % und H_2-Umsätze bis etwa 65 % erreicht.

Katalysatormenge: Für die Versuche wurden 15 bis 35 g Katalysator eingesetzt, in den meisten Fällen lag die Menge bei 30 g.

Versuchsdauer: Entsprechend der Untersuchungsmethodik wurden Versuche mit sehr unterschiedlichen Dauern durchgeführt, dabei wurde eine maximale Betriebszeit von 676 h erreicht.

Entsprechend der in Kapitel 3 dargelegten Untersuchungsmethodik wurden durch Variation der Bedingungen der Vorbehandlung und durch Vergiftung unterschiedliche Katalysatortypen erzeugt, die dann zur Synthese eingesetzt wurden. Im folgenden werden die kennzeichnenden Unterschiede zwischen den Bedingungen der Behandlung der Katalysatortypen herausgestellt. Die mit den verschiedenen Typen durchgeführten Reduktions- und Syntheseuntersuchungen werden tabellarisch erfaßt (Tabellen 5.1 bis 5.4).

Katalysatortyp A (Standardkatalysator)

Die Ergebnisse des Katalysatortyps A bilden die Basis für den Vergleich der verschiedenen Kontakte.
Der Katalysator wurde bei 2 bar H_2-Druck und 400 °C für 5 h reduziert. Anschließend wurde er einer Anfahrphase unter Synthesegas unterworfen, wobei ausgehend von 200 °C die Temperatur mit einem Temperaturprogramm von 15 °C/d bis auf 280 °C ge-

steigert wurde. Die genauen Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche mit diesem Kontakt sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Katalysatortyp B

Katalysatortyp B wurde durch Reduktion bei 4 bar unter sonst gleichen Bedingungen wie Katalysatortyp A erhalten. Die Syntheseversuche mit diesem Katalysator dienten der Untersuchung des Einflusses des Reduktionsdruckes auf Aktivität und Selektivität des Kontaktes. Die Bedingungen der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.2 enthalten.

Katalysatortyp C

Mit Hilfe der Versuchsreihe mit Katalysatortyp C wurde der Einfluß der Anfahrprozedur auf das Syntheseverhalten des Kontaktes untersucht. Es wurden zwei modifizierte Katalysatortypen C eingesetzt:

- Typ C(1): Hierbei wurde auf die Durchführung der Anfahrphase verzichtet, der Kontakt wurde nach der Reduktion direkt zur Synthese eingesetzt.
- Typ C(2): Hier wurde die Anfahrphase mit einem beschleunigten Temperaturprogramm von 30 °C/d durchgeführt. Start- und Endtemperatur lagen wie bei Typ A bei 200 beziehungsweise 280 °C.

Die genauen Bedingungen der mit diesen Katalysatoren durchgeführten Versuche finden sich in Tabelle 5.3.

Katalysatortyp D

Dieser Katalysatortyp wurde durch Vergiftung des Kontaktes mit Chloroform erhalten. Das Gift wurde im allgemeinen zu Beginn der Reduktion aufgegeben. In einem Fall wurde der Katalysator durch einen Chloroformpartialdruck im Frischgas in der Synthesephase vergiftet. Durch Vorversuche wurde zunächst eine geeignete Giftdosis ermittelt. Die im einzelnen angewandten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die für Versuch 35 unter b) und c) angegebenen Giftmengen berechnen sich aus dem Sättigungsdampfdruck des $CHCl_3$, dem Volumenstrom und der Dauer des Vergiftungsvorganges.

Tabelle 5.1: Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche, Standardkatalysator (Typ A)

Nr.	Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
		T-Programm ca. 15 °C/d							
		t [h]	T [°C]	RG[Nl/lh]	t[h]	T [°C]	RG[Nl/lh]	X_{CO}[%]	
28	Einheitlich bei allen Versuchen 5 h bei 2 bar H_2 und 350 - 400 °C								Herstellung einer unter Standardbedingungen reduzierten Probe für die Katalysatorcharakterisierung
23		0- 43	198-230	500					Herstellung von Katalysatorproben aus der Anfahrphase, Syntheseergebnisse der Anfahrphase
20		0-120	214-280	500	120-152	280	500	-	Wegen Betriebsstörung keine Ergebnisse aus der Synthesephase
21		0-120	202-280.5	500	120-167	280	410-500	50-60	Katalysatorproben aus der Synthesephase, Langzeitverhalten unter Synthesebedingungen
8		0-126	201-280	1000	126-676	280	1000-1396	26-60	
19		0-120	197-281	547	120-193	245-341	391-2604	9-66	Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung
25		0-118	198-280	502	118-175	247-322	317-1697	6-70	
26		0-118	195-279	1000	118-175	247-293	1000-3913	10-65	

Tabelle 5.2: Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche, Katalysatortyp B

Nr.	Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
		T-Programm ca. 15 °C/d							
		t [h]	T [°C]	RG [Nl/lh]	t [h]	T [°C]	RG [Nl/lh]	X_{CO} [%]	
27	Einheitlich bei allen Versuchen 5 h bei 4 bar H_2 und 350 - 400 °C								Herstellung einer reduzierten Probe für die Katalysatorcharakterisierung
15		0- 48	200-231.5	500					Herstellung von Katalysatorproben aus der Anfahrphase, Syntheseergebnisse der Anfahrphase, bei V 15 durch Störung keine Analysenergebnisse
10		0-120	201-276	500					
11		0-120	203-280	500	120-168	279	500	81-82	Katalysatorprobe aus der Synthesephase, Produktverteilung unter Synthesebedingungen

Tabelle 5.3: Bedingungen der Syntheseversuche an Katalysatoren mit verkürzter bzw. ohne Anfahrphase

Nr.	Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
		T-Programm ca. 30 °C/d							
		t h	T °C	RG Nl/lh	t h	T °C	RG Nl/lh	X_{CO} %	
6	Einheitlich bei allen Versuchen, 5 h bei 2 bar H_2 und 350 - 400 °C	0-57.5	202-283	1000	57.5-221	280	1000	55-73	Syntheseversuch mit verkürzter Anfahrphase
32					0 - 3	260-265	500	60-62	Herstellung von Katalysatorproben mit verschiedenen Synthesezeiten, Veränderungen in Aktivität und Selektivität mit fortschreitender Synthesedauer
31					0 - 24	277-281	500	48-55	
29					0 - 97	280	500	49-64	
4					0 -224	298	499	56-79	
5					0 -362	300	513	54-78	

Tabelle 5.4: Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche an vergifteten Katalysatoren (Typ D)

Nr.	Redukt.	Giftdosis		Anfahrphase				Synthesephase				Bemerkungen und Zielsetzung der Versuche
		$CHCl_3$ [ml/g]	[mol Cl/g]	T-Programm ca. 15 °C/d t[h]	T[°C]	RG	X_{CO}[%]	t[h]	T[°C]	RG	X_{CO}[%]	
12	Einheitlich bei allen Versuchen 5 h bei 2 bar H_2 und 350 - 400 °C	0.33	1.2×10^{-2}	0-101	201-274	500	0- 5					Versuch zum Auffinden einer geeigneten Giftdosis (Dosis zu hoch)
14		0.02	7.5×10^{-4}	0-172	200-315	500	0-24	172-239	316	500-1064	22-44	Zielsetzung wie bei Nr. 12 (Dosis geeignet), Verhalten in Anfahr- und Synthesephase, Katalysatorprobe zur Charakterisierung
35		a) 0.02 b) c)	7.5×10^{-4} 6.1×10^{-4} 1.8×10^{-4}	0-139.5	199.5-280	500	0-55	139.5-414	280-343.5	500-1228	3-55	erste Vergiftung erfolglos, in der Synthesephase 2 mal mit Gift beaufschlagt (t_1 = 141 h, t_2 = 358 h)
39		0.05	1.9×10^{-3}									nur Reduktion (Probe für Katalysatoruntersuchung
38		0.05	1.9×10^{-3}	0-66.5	192-228.5	500	0- 2					Proben aus verschiedenen Zeiten der Anfahrphase, Syntheseverhalten
37		0.05	1.9×10^{-3}	0-143	192-281	500	0-12					

Für die verschiedenen Katalysatortypen werden jeweils die Ergebnisse der Reduktion, der Anfahrphase (außer bei Katalysatortyp C(1)) und der Synthesephase dargestellt. Die Syntheseergebnisse der Anfahr- und Synthesephasen werden tabellarisch im Anhang A erfaßt.

5.1.2 Ergebnisse der Reduktion der giftfreien Kontakte

In die folgende Betrachtung werden die Ergebnisse der Reduktion aller nicht vergifteten Kontakte einbezogen. Die Bedingungen und Ergebnisse der Reduktion sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Reduktion giftfreier Kontakte (Raumgeschwindigkeit 2000 Nl/lh, Dauer 5 h)

Methode	P_{H_2} [bar]	$T_{red.}$ [°C]	Reduktionsgrad [%]
im Reaktor		350-380	44
im Reaktor	2	350-400	66
Mikrowaage		400	77
im Reaktor	4	350-400	61
Mikrowaage		400	84

Die Reduktion wurde bei einer Temperatur von 350 °C im Reaktor eingeleitet, dann wurde die Temperatur innerhalb von einer Stunde auf 400 °C nachgeregelt. Bei einigen Versuchen (4, 5, 6) wurde die Temperatur nur auf 360 - 380 °C gesteigert.
Die Bestimmung des Reduktionsgrades im Reaktor erfolgte über das gebildete Reduktionswasser. Da eine vollständige Entnahme des Reduktionswassers aus dem Abscheidsystem nicht gesichert ist, wurden die Versuche durch eine Bestimmung des Reduktionsgrades in einer Druckmikrowaage ergänzt. Die Bedingungen entsprachen denen entsprechender Versuche im Reaktor.
Der angegebene Reduktionsgrad bezieht sich auf den Fe_2O_3-Gehalt des Katalysators. Eine vollständige Reduktion des Fe_2O_3 entspricht einem Reduktionsgrad von 100 %. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da V_2O_5 im allgemeinen erst bei Temperaturen oberhalb 460 °C merklich reduziert wird /111/.

Die im Reaktor bestimmten Werte für den Reduktionsgrad liegen jeweils unter den in der Mikrowaage gemessenen, dessen Bestimmung mit größerer Genauigkeit möglich ist, darüber hinaus konnte die Temperatur in der Mikrowaage exakt auf 400 °C eingeregelt werden. Die Reduktionsbedingungen reichen aus, um einen Großteil des Eisenoxides in metallisches Eisen zu überführen. Der höhere Reduktionsdruck bewirkt einen etwas gesteigerten Reduktionsgrad.

5.1.3 Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung

Die Ergebnisse der Versuche bei variierenden Betriebsbedingungen am Standardkatalysator sind im Anhang in Tabelle A 3 zusammengestellt.

Der Umsatz wurde durch Veränderung der Raumgeschwindigkeit auf drei Temperaturniveaus zwischen 245 und 280 °C variiert. Die Betriebsbedingungen können Tabelle 5.1 entnommen werden. Durch wiederholte Einstellung eines Referenzpunktes wurde bei jeder Meßreihe sichergestellt, daß die Aktivität des Katalysators während der Messungen etwa konstant blieb.

Einige Messungen wurden bei stark erhöhten Temperaturen durchgeführt (bis zu 341 °C), hierbei traten jedoch starke Aktivitätsverluste auf.

Auf den verschiedenen Temperaturniveaus wurden Punkte etwa gleichen Umsatzes realisiert, um den Temperatureinfluß auf die Produktverteilung unbeeinflußt von den Konzentrationsverhältnissen im Reaktor verfolgen zu können.

Die wesentlichen Punkte, die sich aus den in Tabelle A 3 enthaltenen Ergebnissen ableiten, werden im folgenden zusammengefaßt.

Die CO_2-Selektivität liegt auf den eingestellten Temperaturniveaus im allgemeinen bei etwa 50 %, nur bei kleineren Umsätzen treten niedrigere Werte auf.

Für die Selektivität der Methanbildung zeigt sich keine systematische Abhängigkeit von X_{CO}. Mit steigender Temperatur nimmt der Methananteil im Produktspektrum stark zu.

Die 1-Olefine gehen bei steigenden Umsätzen zurück. Die Temperaturabhängigkeit der 1-Olefinbildung ist für die C_2-, C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe unterschiedlich, sie wird in der Diskussion näher erläutert.

Die Bildung der 2-Olefine hängt nur schwach vom Umsatz ab, mit steigendem X_{CO} durchläuft ihre Selektivität ein flaches Maximum. Ihr Anteil steigt mit der Temperatur an. Das Verhältnis von t-/c-Buten verschiebt sich bei kleinen Umsätzen zugunsten des c-Butens.

Der Anteil der Paraffine im Produktspektrum nimmt mit dem CO-Umsatz und der Temperatur zu.

Eine eindeutige Abhängigkeit der C_{5+}-Fraktion oder der einzelnen Produktfraktionen einheitlicher Kohlenstoffzahl im Bereich C_1 bis C_4 vom Umsatz ist nicht zu erkennen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Selektivität der C_{5+}-Produkte deutlich ab.

Eine ausführliche Behandlung dieser Ergebnisse erfolgt in der Diskussion.

5.1.4 Ergebnisse der Anfahrphasen giftfreier Kontakte

Die Ergebnisse der Anfahrphasen der Katalysatortypen A, B und C(2) werden gemeinsam behandelt, da die beobachteten Entwicklungen in Aktivität und Selektivität einander qualitativ entsprechen. Die Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang erfaßt:

Typ A	Tabelle A 1
Typ B	Tabelle A 4
Typ C(2)	Tabelle A 6

Die dort angegebenen Daten für Umsätze, Selektivitäten sowie Partialdrücke und Reaktionsgeschwindigkeiten sind für jeweils eine Temperatur Einzelwerte oder Mittelwerte aus bis zu fünf Analysen. Die unterschiedliche Zahl von Analysen, die pro Temperatur zur Auswertung verfügbar ist, liegt im zeitlichen Ablauf der Temperaturerhöhungen begründet. Die in den Tabellen angegebenen Zeiten beziehen sich jeweils auf die letzte bei einer Temperatur gezogene Analyse.

Die genauen Betriebsbedingungen sind den Tabellen 5.1 bis 5.3 zu entnehmen.

Bei den drei Katalysatortypen nehmen die Umsätze an CO und H_2 im Verlauf der Anfahrphase mit steigender Temperatur zu. Entsprechend nehmen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten für den CO- und H_2-Verbrauch zu. Die Ergebnisse zeigen, daß Katalysatortyp B die höchste Aktivität, gemessen als Verbrauchsgeschwindigkeit für CO bei 280 °C am Ende der Anfahrphase, besitzt.

Bei kleinen CO-Umsätzen (<10-15 %) sind die H_2-Umsätze meist gleich groß oder größer als die Werte für CO. Da das Synthesegas etwa gleiche Konzentrationen an CO und H_2 enthält, gilt entsprechend, daß der H_2-Verbrauch größer oder etwa gleich dem CO-Verbrauch ist. Bei weiter steigenden CO-Umsätzen ist der H_2-Umsatz dann stets kleiner als der Wert für CO.

Da im Verlauf der Anfahrphase Umsatz und Temperatur gleichzeitig variieren, ist es zunächst schwierig, Veränderungen in der Produktverteilung dem Einfluß einer der beiden Größen oder veränderten Katalysatoreigenschaften zuzuordnen. Auf diesen Aspekt der Untersuchungen wird in der Diskussion näher eingegangen. Daher wird hier nur kurz die qualitative Entwicklung der Produktverteilung mit der Betriebszeit in der Anfahrphase beschrieben.

Die CO_2-Selektivität nimmt im Verlauf der Anfahrphase zu und erreicht Werte von etwa 50 %.

Die Methanselektivität steigt im allgemeinen während der Anfahrphase deutlich an. Wegen der zu Beginn der Anfahrphase niedrigen CO-Umsätze und geringen Methankonzentration streuen die Werte in diesem Bereich sehr stark. Die gaschromatographische Bestimmung des Methans ist, bedingt durch die benutzte Analysenmethode (vergl. Kapital 4.2), bei kleinen Konzentrationen anfällig für Integrationsfehler.

Die Selektivitäten für die Bildung der 1-Olefine durchlaufen bei den C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffen während der Anfahrphase jeweils ein Maximum, wobei die Lage der drei Maxima zeitlich gegeneinander verschoben ist.

Die Bildung der 2-Olefine und der Paraffine nimmt im Verlauf der Einfahrprozedur zu. Die t-Buten-Selektivitäten sind zunächst kleiner als die Werte für c-Buten. Bei steigenden Umsätzen kehrt sich das Verhältnis um.

Die Selektivität der Bildung längerkettiger Produkte (C_{5+}-Fraktion) nimmt während der Anfahrphase ab.

Auf eine exakte analytische Erfassung der höhersiedenden Syntheseprodukte wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Der Anteil dieser Produkte wird aus dem Fehlbetrag der Kohlenstoffbilanz ermittelt und in der Größe "C_{5+}" zusammengefaßt. Neben den Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge größer 5 sind darin auch die eventuell auftretenden sauerstoffhaltigen Produkte (vor allem Alkohole) sowie der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff (freier Kohlenstoff, carbidischer Kohlenstoff, koksähnliche Produkte) enthalten.

5.1.5 Synthesephase bei giftfreien Kontakten

Wie bei der Anfahrphase werden die Ergebnisse der Katalysatortypen A, B und C gemeinsam behandelt. Eine Ausnahme bilden die Daten der ersten 20 Synthesestunden an Katalysatortyp C(1) (ohne Anfahrphase). Die hier beobachteten starken Veränderungen in der Produktverteilung werden getrennt vorgestellt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Anhang A tabellarisch erfaßt:

Typ A	Tabelle A 2
Typ B	Tabelle A 5
Typ C(1)	Tabelle A 8
Typ C(2)	Tabelle A 7

Die Betriebsbedingungen der Versuche sind in den Tabellen 5.1 bis 5.3 zusammengestellt. Im allgemeinen wurden die Bedingungen während der Synthese konstant gehalten, in einigen Fällen wurde die Raumgeschwindigkeit mehrmals verändert, um Aktivitätsverschiebungen, die sich auf den Umsatz auswirkten, auszugleichen.

Im folgenden wird zunächst das Verhalten des Katalysatortyps C(1) während der ersten 20 Synthesestunden charakterisiert. Die Entwicklung der Verbrauchsgeschwindigkeit für CO weist trotz einiger Unregelmäßigkeiten auf einen leichten Aktivitätsverlust während der ersten Synthesestunden hin.

In der Entwicklung der CO_2- und CH_4-Selektivitäten ist während der ersten Stunden kein systematischer Gang erkennbar. Erheblich beeinflußt wird zu Beginn die Bildung der Olefine und der Paraffine. Ausgehend von hohen Selektivitäten nimmt die Bildung der Paraffine deutlich ab. Die Olefinbildung wird dagegen während der ersten Betriebsstunden verstärkt.

Dieser Effekt wird in der Diskussion der Ergebnisse noch genauer untersucht.

Die bisher getroffenen Aussagen bezogen sich auf die ersten Synthesestunden, im folgenden soll das Verhalten des Katalysators bei längeren Versuchsdauern dargestellt werden. Hierzu werden die Ergebnisse der Versuche 4,5 und 29 herangezogen.

Die Entwicklung von Aktivität und Selektivität mit der Zeit erfolgte im allgemeinen ohne größere Unregelmäßigkeiten. In Versuch 4 trat im Bereich von etwa 140 bis 160 h ein Einbruch im CO-Umsatz ein, der mit Veränderungen in der Produktverteilung verbunden war. Die CO_2- und CH_4-Selektivitäten waren niedriger als vor und nach dem Aktivitätseinbruch, auch bei den anderen Produkten waren Verschiebungen zu beobachten. Nach dem angegebenen Zeitraum normalisierten sich die Werte. Der Effekt konnte nicht reproduziert werden, aus den Versuchsunterlagen ergibt sich keine Möglichkeit zur Deutung dieser

Beobachtungen. Da die Entwicklung der Daten im übrigen Bereich den Untersuchungen bei ähnlichen Betriebsbedingungen entspricht, werden die Ergebnisse aus Versuch 4 mit Ausnahme des angesprochenen Zeitbereichs berücksichtigt.

Entwicklung der Aktivität mit der Betriebszeit

Abgesehen von Katalysatortyp B, dessen Aktivität während der untersuchten Synthesedauer (48 h) völlig konstant blieb, geht die Aktivität bei den giftfreien Kontakten nach Beginn der Synthesephase zunächst zurück. Daran schließt sich eine Phase an, in der die Aktivität auf einem etwa konstanten Niveau bleibt. Die Werte der Verbrauchsgeschwindigkeit für CO schwanken in diesem Bereich unregelmäßig um einen Mittelwert. Bei längeren Betriebszeiten steigt die Aktivität der Kontakte dann wieder an. Bei Katalysatortyp C(1) wurde danach ein erneuter Aktivitätsverlust beobachtet.

Dieser Verlauf der Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit wird in der Diskussion der Ergebnisse eingehend untersucht.

Entwicklung der Selektivitäten mit der Betriebszeit

Die Methanselektivität steigt bei allen giftfreien Kontakten mit der Betriebszeit langsam an. Bei Katalysatortyp C(1) ging die Selektivität bei langen Betriebszeiten im Bereich sinkender Aktivität wieder zurück.

Eine Beurteilung der Selektivitätsentwicklung für die übrigen Produkte ist zunächst schwierig, da die beschriebenen Veränderungen in der Aktivität auch Verschiebungen der Umsatzwerte bewirken. Die Veränderungen des Umsatzes wirken sich wiederum auf die Produktverteilung aus. Daher wird die Entwicklung der Selektivitäten im einzelnen erst in der Diskussion untersucht. Dort kann nach einer Diskussion der Umsatzeinflüsse auf die Produktverteilung eine Unterscheidung zu katalysatorbedingten Veränderungen der Selektivitäten erfolgen.

Bei Katalysatortyp B ist eine Darstellung wegen der konstanten Aktivität schon hier möglich. Die Selektivitäten bleiben während der untersuchten Betriebsdauer unverändert. Lediglich der Methanwert steigt, wie schon beschrieben, an. Entsprechend geht die Selektivität der C_{5+}-Fraktion etwas zurück.

5.1.6 Reduktion vergifteter Kontakte

Die Ergebnisse der Reduktion bei unterschiedlichen zu Beginn der Reduktion aufgegebenen Giftmengen sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Reduktion in Gegenwart von Chloroform
(P_{H_2} = 2 bar, RG = 2000 Nl/lh, Dauer 5 h)

Giftmenge [mol_{Cl}/g_{Kat}]	$T_{red.}$ [°C]	Reduktionsgrad [%]
1.2×10^{-2}	350 - 400	15
7.5×10^{-4}	350 - 400	77
1.9×10^{-3}	350 - 400	77

Der Reduktionsgrad der mit einer zu hohen Giftdosis belasteten Probe (Versuch 12) liegt bei 15 %. Im Abgasstrom waren Cl_2 und HCl zu beobachten. Bei den geringeren Chlorbelastungen unterscheiden sich die Werte nicht signifikant von den Reduktionsgraden der giftfreien Kontakte.

5.1.7 Ergebnisse aus der Anfahrphase vergifteter Kontakte

Nach der Reduktion wurden die Kontakte der üblichen Anfahrprozedur unterworfen, die allerdings bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt wurde (vergl. Tabelle 5.4).

Die zunächst benutzte Giftdosis von 1.2×10^{-2} mol_{Cl}/g_{Kat} erwies sich als zu hoch. Im Verlauf der nachfolgenden Anfahrphase konnten nur sehr kleine Umsätze an CO gemessen werden, als Produkte traten nur geringe Mengen an CO_2 und CH_4 auf.

Die Syntheseergebnisse der mit geringeren Chlormengen beaufschlagten Katalysatoren aus der Anfahrphase finden sich in Tabelle A 9.

Aufgrund der in Kapitel 4.1 erwähnten Chloroformverluste bei der Giftaufgabe und der Probleme bei der Regelung des Temperaturprogramms in der Anfahrphase zeigten die verschiedenen Kontakte unterschiedliche Aktivitäten und in den Absolutwerten voneinander abweichende Selektivitäten. Die Darstellung der Ergebnisse orientiert sich daher an gemeinsamen Tendenzen und

Veränderungen in der Entwicklung der Produktverteilungen mit der Betriebszeit in der Anfahrphase.

Während der Anfahrphase liegt das Verhältnis X_{CO}/X_{H_2} meist bei 0.5.

Die CO_2-Selektivität nimmt ausgehend von Werten zwischen 0 und 5 % im Verlauf der Anfahrphase zu. Die bei giftfreien Kontakten festgestellten Selektivitäten von 50 % werden bei weitem nicht erreicht.

Die Methanselektivität liegt meist unter 10 bis 11 %. Die sonst zu beobachtende deutliche Zunahme während der Anfahrphase bleibt hier aus.

Im Bereich gut meßbarer Umsätze ($X_{CO} > 5$ %) nehmen die Selektivitäten für die Bildung der verschiedenen Paraffine ab.

Die Selektivitäten der 1-Olefine nehmen ständig zu.

Die 2-Olefine werden in relativ kleinen Mengen gebildet, so daß sie erst gegen Ende der Anfahrphase bei höheren Umsätzen nachweisbar sind. Dort bleibt ihr Anteil etwa konstant.

5.1.8 Ergebnisse aus der Synthesephase vergifteter Katalysatoren

Die Meßergebnisse zu diesem Bereich sind im Anhang in Tabelle A 10 enthalten.
Es zeigt sich zunächst, daß die Wirkung der Vergiftung unabhängig ist von der Methode der Giftaufgabe. Aktivität und Selektivität werden bei einer Vergiftung zu Beginn der Reduktion und bei einer vorübergehenden (0.5 - 1.5 h) Chloroformaufgabe in der Synthesephase durch einen $CHCl_3$-Partialdruck im Frischgas in gleicher Weise beeinflußt.

Entwicklung der Aktivität

Die Aktivität ist verglichen mit der giftfreier Kontakte erheblich geringer. Um die Auswirkungen auf den Umsatz auszugleichen, wurde bei erhöhten Synthesetemperaturen gearbeitet (vergl. Tabelle 5.4).

Abgesehen von einem kurzzeitigen Aktivitätseinbruch (Ergebnisse aus diesem Bereich werden nicht in die Diskussion einbezogen) bei Versuch 14, für den aus den Versuchsunterlagen keine Erklärung möglich ist, nimmt die Aktivität der vergifteten Kontakte mit der Betriebszeit zunächst zu. Bei langen Versuchszeiten ist dann jedoch eine Desaktivierung beobachtbar.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Vergiftung zumindest teilweise reversibel ist. Höhere Temperaturen und H_2-Partialdrücke beschleunigen die Reaktivierung. Der Einfluß des H_2-Druckes wurde nach einem zwischenzeitlichen Zumischen von Wasserstoff zum Synthesegas (siehe Tabelle 5.7) festgestellt. Nach einer Reaktivierung kann die Aktivität durch eine erneute Beaufschlagung mit Chloroform wieder gesenkt werden.

Tabelle 5.7: Variation der Frischgaszusammensetzung in Versuch 35

Betriebszeit [h]	V % CO	V % H_2	V % Ar
kleiner 409	40.52	37.21	22.27
409 - 412.5	14.96	76.79	8.25
größer 412.5	40.52	37.21	22.27

Auswirkungen auf die Selektivität

Die Vergiftung verursacht starke Veränderungen im Produktspektrum gegenüber dem Standardkatalysator.

Zunächst fällt auf, daß das CO/H_2-Verbrauchsverhältnis bei vergifteten Kontakten meist unter 1 liegt. Die CO_2-Selektivitäten liegen deutlich unter 50 %.

Bei den Kohlenwasserstoffen werden die gesättigten Produkte und die 2-Olefine mit deutlich geringerer Selektivität gebildet. Der Anteil der 1-Olefine im Produktspektrum nimmt dagegen erheblich zu.

Wie in Kapitel 5.1.5 wird auf eine Beschreibung der Entwicklung der Selektivitäten mit der Betriebszeit an dieser Stelle verzichtet, da auch hier Umsatzeinflüsse eventuell vorhandene katalysatorbedingte Verschiebungen im Produktspektrum überdecken.

Auch der Einfluß der Frischgaszusammensetzung auf die Produktverteilung wird hier noch nicht untersucht. Beide Aspekte können erst im Rahmen der Diskussion sinnvoll weiter verfolgt werden.

5.2 Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen

Mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Charakterisierung ausgewählter Katalysatorproben wurde untersucht, ob deren Vorbehandlung (Reduktion und Einfahrbedingungen) und Betriebszeiten Einfluß auf ihre physikalischen (Oberfläche, Porengröße, mechanische Stabilität) und ihre Oberflächeneigenschaften (Adsorptionsvermögen für H_2, CO und C_2H_4) haben. Die Proben wurden zur Vorbereitung auf die hierzu erforderlichen Untersuchungen im Vakuum ausgeheizt, um das auf dem Kontakt und in seinen Poren haftende Wachs zu entfernen, da sonst nicht die gesamte Katalysatorfläche für die Adsorptionsuntersuchungen zugänglich wäre.
In den folgenden Abschnitten sind die erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

5.2.1 Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorproben

Eine Beschreibung des äußeren Erscheinungsbildes der Proben enthält Tabelle 5.8.
Bei allen Katalysatortypen nimmt die mechanische Stabilität mit der Betriebszeit ab.
Beim Standardkatalysator bleiben die Pellets über die Anfahrphase hinaus stabil und zerfallen erst bei langen Betriebszeiten ($t > 500$-600 h). Stark wechselnde Betriebsbedingungen, wie sie bei den Versuchen 19, 25 und 26 gegeben waren, führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatoren.
Im untersuchten Bereich der Betriebszeiten zeigen die bei 4 bar H_2-Druck reduzierten Kontakte vergleichbare mechanische Festigkeit wie die Standardkatalysatoren.

Katalysatoren, die bei Betriebstemperatur mit Synthesegas beaufschlagt wurden, ohne daß eine Anfahrphase vorausgeht oder diese verhältnismäßig kurz ist, weisen eine verringerte mechanische Stabilität auf. Die Kontakte zerfallen bereits zwischen

Tabelle 5.8: Mechanische Stabilität der Katalysatoren

Typ	Vers.Nr.	Betr.zeit[h]	Beschreibung d.Probe	Bemerkungen
A	28	-	feste Pellets	nur reduziert
	23	43	feste Pellets	Anfahrphase
	18	113	feste Pellets	Anfahrphase
	20	152	feste Pellets	Synthesephase,
	21	167	feste Pellets	unterschiedliche
	8	676	zerfallen, zum Teil verbacken	Betriebszeiten
	19	193	Pellets, zum Teil	Synthese bei
	25	175	zerfallen, großer	stark wechselnden
	26	175	Staubanteil	Bedingungen
B	27	-	feste Pellets	nur reduziert
	15	48	feste Pellets	Anfahrphase
	10	120	feste Pellets	Anfahrphase
	11	168	feste Pellets	Synthesephase
C(1)	32	3	feste Pellets	unterschiedliche
	31	24	feste Pellets	Synthesezeiten,
	29	97	Staubanteil	ohne Anfahrphase
	4	224	zerfallen	
	5	362	zerfallen	
C(2)	6	221	zum großen Teil zerfallen	Synthese nach verkürzter Anfahrphase
D	12	101	Pellets und Bruchstücke, Farbe: braun	Cl-Dosis zu hoch
	39	-	feste Pellets	nur reduziert
	38	66.5	feste Pellets	Anfahrphase
	37	143	feste Pellets	Anfahrphase
	14	239	feste Pellets, zum Teil verbacken, etwas Staub	Synthesephase
	35	414	feste Pellets, etwas Staub	

100 und 200 Betriebsstunden.

Eine starke Beaufschlagung mit Chloroform, die - wie bereits gezeigt - bei der Reduktion nur zu einem geringen Reduktionsgrad führt, verhindert offensichtlich, daß der Katalysator die normale Zusammensetzung während der Synthese annimmt. Der Kontakt hat eine rotbraune Färbung, während die reduzierten und die gebrauchten Proben sonst grauschwarz gefärbt sind. Bei den vergifteten Proben zeigen sich keine nachteiligen Folgen für die mechanische Festigkeit, selbst nach über 400 h und relativ hohen Synthesetemperaturen lagen noch feste Pellets mit einem kleinen Staubanteil vor.

Die Ergebnisse zeigen, daß vor allem die Bedingungen der Anfahrprozedur die mechanische Festigkeit des Kontaktes bestimmen. Außerdem führen stark wechselnde Betriebsbedingungen zu einer Beeinträchtigung der Stabilität des Katalysators.

5.2.2 Vermessung der Oberfläche und des Porensystems

Der Radienbereich zwischen 50 und 7500 nm ("Makroporen") wurde durch Quecksilberdruckporosimetrie vermessen. Die BET-Oberfläche und der Porenradienbereich von 1.5 bis 50 nm wurden durch Tieftemperaturstickstoffadsorption erfaßt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Alle Proben wurden zur Vorbereitung auf die Adsorptionsmessungen in der Mikrowaage in der Apparatur unter Diffusionspumpenvakuum ausgeheizt. Die Temperatur betrug dabei meist 300 °C. Die Dauer der Ausheizperioden war unterschiedlich. Im allgemeinen wurde dabei Gewichtskonstanz erreicht. Nur bei den vergifteten Kontakten nahm auch nach mehrtägigem Ausheizen das Probengewicht stetig weiter ab. In Kapitel 5.1.6 wurde bereits darauf hingewiesen, daß $CHCl_3$ bei erhöhter Temperatur am Katalysator Cl_2 und HCl freisetzt. Die Umsetzung zwischen metallischem Eisen und Cl_2 sowie HCl führt zur Bildung von $FeCl_2$ und $FeCl_3$. Unter den oben genannten Bedingungen ist eine Zersetzung des $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ und Chlor möglich /121/. Außerdem lassen Schmelz- und Siedepunkt des $FeCl_3$ (Fp 303.9 °C, Kp 319 °C /122/) auch die Möglichkeit eines langsamen Austra-

Tabelle 5.9: BET-Oberflächen und Auswertung der Radienverteilung im Bereich 1.5-7500 nm

Kat.typ	Vers.Nr.	t[h]	BET-Oberfl.[m^2/g] Aream.	Mikrowaage	50-7500 nm Oberfl.[m^2/g]	Porenvol.[cm^3/g]	$\bar{r}_p$[nm]	1.5-50 nm Porenvol.[cm^3/g]	$\bar{r}_p$[nm]
Rohkontakt		-	6.0	5.9	1.6	0.06	75	0.006	4.5
	28	0	17.8	13.2	2.2	0.10	90	0.018	3.8
A	23	43	13.1	11.4	2.2	0.08	73	0.013	4.1
	21	167	16.4	17.5	1.7	0.07	76	0.015	3.3
	27	0	17.2	-	1.4	0.06	79	-	-
B	10	120	-	-	1.8	0.07	83	-	-
	11	168	22.5	-	1.3	0.05	75	-	-
	32	2	15.4	15.2	1.6	0.06	73	0.019	4.1
C(1)	31	24	14.4	-	1.5	0.05	69	-	-
	29	97	20.8	14.4	1.6	0.06	76	0.018	3.8
	39	0	8.7	7.5	3.4	0.12	70	0.008	4.1
	38	66.5	11.4	9.1	1.8	0.07	79	0.009	4.0
D	37	143	12.7	9.5	2.0	0.08	77	0.011	4.3
	14	239	15.6	-	3.1	0.12	78	-	-
	35	414	10.3	-	1.5	0.08	101	-	-
A*	-	0	-	14.1	-	-	-	-	3.7
B*	-	0	-	13.6	-	-	-	-	3.8

* In der Druckmikrowaage reduzierte Proben

ges von $FeCl_3$ durch Verdampfung zu. Entsprechende Beobachtungen machten Kikuchi et al. /99/ bei einer thermischen Belastung von in Graphit eingelagertem $FeCl_3$. Sie stellten bei thermogravimetrischen Untersuchungen fest, daß ab 300 °C $FeCl_3$ ausgetragen wird und außerdem Cl_2 durch die Zersetzung von $FeCl_3$ entsteht. Die mit Gift beaufschlagten Kontakte wurden daher bei milderen Bedingungen ausgeheizt (280 °C, 8 h).

Aus den in Tabelle 5.9 dargestellten Daten ergeben sich die folgenden Feststellungen:

Im Bereich der großen Poren (50-7500 nm) sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben sehr gering. Sie liegen zum großen Teil im Bereich der Meßstreuung, die zum Beispiel bei den Werten für die Oberfläche mit $\pm$ 1 m^2/g angesetzt werden muß. Prozentual ist der Fehler des Porenvolumens und des mittleren Porenradius' etwa gleich groß anzusetzen.

Die in diesem Bereich gemessenen Porenvolumina liegen zwischen 0.05 und 0.12 cm^3/g, die mittleren Radien zwischen 70 und 100 nm und die Oberfläche zwischen 1.5 und 3.5 m^2/g.
Im Radienbereich von 1.5 bis 50 nm liegen die mittleren Porenradien zwischen 3.3 und 4.5 nm. Es sind deutliche Verschiebungen der Werte mit der Betriebszeit und Unterschiede zwischen den Katalysatortypen zu erkennen. Die Porenvolumina liegen hier zwischen 0.006 und 0.019 cm^3/g.

Die gemessenen BET-Oberflächen liegen zwischen 6 und 24 m^2/g. Es fällt auf, daß die im Areameter und die in der Mikrowaage ermittelten Werte nicht immer übereinstimmen. Die in der Mikrowaage gemessenen Werte sind als zuverlässiger zu betrachten, da festgestellt wurde, daß die Katalysatorproben N_2 bei Raumtemperatur chemisorbieren und dadurch die Ergebnisse der Messungen im Areameter verfälscht werden können.

5.2.3 Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen

Die Chemisorptionsmessungen mit CO, H_2 und C_2H_4 wurden bei Raumtemperatur nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode in der Mikrowaage durchgeführt. Die erhaltenen Isothermen wurden formal unter Zugrundelegung eines 1-Zentren-Mechanismus nach Langmuir ausgewertet, um auf die Belegung zu extrapolie-

ren. In Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen zusammengefaßt.

Das CO-Adsorptionsvermögen, ausgedrückt als Zahl der Adsorptionszentren pro Oberflächeneinheit, ist bei den verschiedenen Katalysatortypen beim Vergleich einander entsprechender Proben (gleiche Betriebszeit) nur gering. Die vergifteten Katalysatoren weisen etwas kleinere Zentrenzahlen/m^2 auf. Mit fortschreitender Betriebszeit ist bei den untersuchten Katalysatortypen eine Abnahme des Adsorptionsvermögens für CO festzustellen. Bei der H_2-Adsorption treten größere Unterschiede zwischen den Katalysatortypen auf, außerdem ist die Zahl der Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit, die für CO bei 10^{17} bis 10^{18} Zentren/m^2 liegt, für H_2 etwa 10^{18} bis 10^{19}, also um eine Größenordnung höher. Die H_2-Adsorption geht, wie auch die CO-Adsorption, mit steigender Betriebszeit der Katalysatoren zurück, bei den vergifteten Kontakten nimmt das Adsorptionsvermögen bei langen Synthesezeiten wieder etwas zu.

Bei der C_2H_4-Adsorption weist die Zentrenzahl pro Oberfläche zwischen den verschiedenen Katalysatortypen keine signifikanten Unterschiede auf, die Werte liegen im Bereich von 1×10^{18} bis 2×10^{18} Zentren pro m^2. Die Werte nehmen mit fortschreitender Betriebszeit etwas ab.

Eine eingehendere Untersuchung der Adsorptionsmessungen erfolgt im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß beim Ausheizen vergifteter Proben bei 300 °C vermutlich Cl_2 und $FeCl_3$ ausgetragen werden. Diese Giftverluste schlagen sich auch in den Ergebnissen der Chemisorptionsmessungen nieder.

Tabelle 5.11 faßt die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen zusammen. Es zeigt sich, daß das Adsorptionsvermögen sowohl für H_2 als auch für CO bei den länger und bei höherer Temperatur ausgeheizten Proben erheblich größer ist als bei den unter milderen Bedingungen ausgeheizten.

Tabelle 5.10: Adsorptionsvermögen (extrapolierte Maximalbelegung) ausgewählter Katalysatorproben für CO, H_2 und C_2H_4

Kat.typ	Vers.Nr.	Betr.zeit [h]	CO-Adsorption		H_2-Adsorption		C_2H_4-Adsorption	
			[mg/g]	[Zentren/m^2]*	[mg/g]	[Zentren/m^2]*	[mg/g]	[Zentren/m^2]*
Rohkontakt		-	0.077	0.28×10^{18}	0.005	0.30×10^{18}	-	-
	28	0	1.124	1.35×10^{18}	0.811	13.7×10^{18}	1.504	1.82×10^{18}
A	23	43	0.549	0.90×10^{18}	0.667	15.2×10^{18}	1.208	2.00×10^{18}
	21	167	0.458	0.60×10^{18}	0.494	8.96×10^{18}	0.809	1.05×10^{18}
	27	0	1.017	1.27×10^{18}	0.715	12.5×10^{18}	-	-
B	11	168	0.475	0.49×10^{18}	0.143	2.09×10^{18}	-	-
	32	2	0.514	0.71×10^{18}	0.056	1.19×10^{18}	1.538	2.15×10^{18}
C	31	24	0.305	0.45×10^{18}	0.106	2.69×10^{18}	-	-
	29	97	0.503	0.52×10^{18}	0.122	1.79×10^{18}	1.423	1.48×10^{18}
	39	0	0.419	1.03×10^{18}	0.148	5.08×10^{18}	0.822	2.04×10^{18}
	38	66.5	0.259	0.49×10^{18}	0.156	4.18×10^{17}	0.843	1.59×10^{18}
D	37	143	0.223	0.39×10^{18}	0.050	1.19×10^{18}	0.859	1.46×10^{18}
	14	239	0.441	0.60×10^{18}	0.144	2.69×10^{18}	-	-
	35	414	0.254	0.54×10^{18}	0.103	2.99×10^{18}	-	-

* Zentren/m^2 = mg/g x N_L / (M x BET-Fl. x 1000)
(bezogen auf die im Areamter gemessenen Flächen)

Tabelle 5.11: Einfluß der Ausheizbedingungen auf das Adsorptionsverhalten vergifteter Katalysatoren (Katalysatortyp D)

Vers.Nr.	t [h]	Ausheizbeding.	Adsorbens	Maximalbelegung [mg/g]	Maximalbelegung [Zentren/m^2]
39	0	16 h/300 °C	H_2	0.785	27.2×10^{18}
39	0	3 h/280 °C	H_2	0.148	5.08×10^{18}
38	66.5	20 h/300 °C	H_2	0.499	13.1×10^{18}
38	66.5	3 h/280 °C	H_2	0.156	4.2×10^{18}
38	66.5	45 h/300 °C	CO	1.579	2.99×10^{18}
38	66.5	8 h/280 °C	CO	0.259	0.49×10^{18}

Außer dem Verhalten der Proben bei der Adsorption der Gase wurde auch die Desorption untersucht. Dazu wurde nach der Adsorption zunächst bei Raumtemperatur auf Diffusionspumpenvakuum evakuiert. Sobald das Gewicht konstant war, wurde langsam (ausgehend von ca. 100 °C mit 2 °C/min) auf 300 °C aufgeheizt. Die weitere Gewichtsveränderung der Probe wurde beobachtet.

Bei der Desorption von CO und H_2 traten nicht reproduzierbare Effekte auf.

Nach der Äthylenadsorption kann beim Evakuieren bei Raumtemperatur bis zu 80 % des Äthylens desorbieren. Dabei fällt auf, daß bei Katalysatortyp D der prozentuale Anteil der adsorbiert bleibenden Menge größer ist als bei den Proben der Typen A und C. Beim Ausheizen geht das Gewicht weiter zurück. Im allgemeinen bleibt eine Restbelegung erhalten, nur in Ausnahmefällen geht das Gewicht der Probe unter den ursprünglichen Wert vor der Adsorption zurück.

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen werden in die Diskussion der Syntheseeigenschaften der verschiedenen Katalysatortypen einbezogen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Einleitend werden die Ergebnisse, die in Kapitel 5 ausführlich dargestellt wurden, zusammengefaßt. Danach werden die einzelnen aufgefundenen Abhängigkeiten und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen eingehend diskutiert. Die Diskussion umfaßt die folgenden Gesichtspunkte:

- Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung

  Bei der Darstellung der Ergebnisse zur Selektivität der verschiedenen Katalysatortypen in Anfahrphase und Synthese wurde bereits darauf hingewiesen, daß es zur Diskussion erforderlich ist, zwischen katalysatorbedingten und durch veränderte Betriebsbedingungen verursachten Verschiebungen in der Produktverteilung unterscheiden zu können. Zu Beginn der Diskussion wird daher der Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Produktspektrum eingehend untersucht.
- Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen

  Die unterschiedlich vorbehandelten, jedoch nicht mit Chloroform beaufschlagten Katalysatoren werden bezüglich ihrer Aktivität, Selektivität, physikalischen Eigenschaften und Adsorptionseigenschaften miteinander verglichen.
- Synthese an vergifteten Katalysatoren

  Zunächst werden die Syntheseergebnisse bei partieller Vergiftung mit denen des Standardkatalysators verglichen, wobei versucht wird, aufzuzeigen, welche Reaktionsschritte der Fischer-Tropsch-Synthese durch die Vergiftung besonders betroffen sind (vergl. Reaktionsschema, Kapitel 2). Unter Berücksichtigung der Katalysatoruntersuchungen und der Syntheseergebnisse wird die mögliche Wirkungsweise des Giftes diskutiert.
- Schlußfolgerungen

  Aus den Ergebnissen der Diskussion werden Schlußfolgerungen zum Einfluß der Bedingungen der Vorbehandlung (Reduktion, Anfahrphase) und einer selektiven Vergiftung auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Katalysators gezogen. Hintergrund dieser Diskussion ist die in der Einleitung

beschriebene Entwicklung einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung kurzkettiger Olefine. Darüber hinaus werden mögliche weitere Untersuchungsziele herausgearbeitet, die sich aus dem Stand der vorliegenden Arbeit ergeben.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse der in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen zusammengefaßt.

6.1.1 Syntheseversuche

Zunächst werden die Ergebnisse der Syntheseversuche zusammengestellt, unter 6.1.2 wird auf die Untersuchung der Katalysatoren eingegangen.

Abhängigkeit der Produktverteilung von Umsatz und Temperatur

Zur Oberprüfung dieser Abhängigkeiten wurden unter Verwendung eines Standardkatalysators im Bereich nahezu konstanter Aktivität der CO-Umsatz durch Veränderung der Raumgeschwindigkeit und die Temperatur variiert. Mit steigendem CO-Umsatz wird das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der Paraffine zu denen der Olefine größer. Mit steigender Temperatur nehmen die Selektivitäten der Paraffine, vor allem des Methans, bei konstant gehaltenem Umsatz deutlich zu. Die C_{5+}-Fraktion nimmt bei steigender Temperatur ab.

Entwicklung von Aktivität und Selektivität giftfreier Kontakte während der Anfahrphase

Der qualitative Verlauf der Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase hängt nicht vom angewandten H_2-Druck bei der Reduktion und der Aufheizrate während der Formierung ab.
Während der Steigerung der Temperatur mit 15 °C/d (bzw. 30 °C/d bei Katalysatortyp C(2)) bis zur Endtemperatur von 280 °C steigt der CO-Umsatz an. Es wurde festgestellt, daß der bei 4 bar reduzierte Kontakt eine höhere Aktivität als die übrigen benutzten Katalysatoren besitzt.

Temperatur- und umsatzbedingte Einflüsse auf die Produktverteilung sind einander überlagert. Außerdem sind in der Anfahrphase auch katalysatorbedingte Veränderungen der Produktverteilung denkbar, da bekannt ist, daß zu Beginn der Synthese, ausgehend vom reduzierten Kontakt, eine Reihe von Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Carbidbildung, C-Abscheidung die Zusammensetzung und damit die Wirkungsweise des Katalysators verändern können.

Mit Fortschreiten der Anfahrphase wird das Verhältnis der Verbrauchsgeschwindigkeiten von CO und H_2 höher, das heißt, die CO_2-Selektivität steigt an und stellt sich schließlich auf einen etwa konstanten Wert von 50 % ein.

Die Olefinselektivitäten durchlaufen ein Maximum, die Paraffinwerte steigen ständig an. Die Kettenlänge der Produkte geht erheblich zurück. Daraus ergibt sich, daß zu Beginn der Anfahrphase mehr CO verbraucht wird als es der Bildung der Produkte (CO_2, Kohlenwasserstoffe) entspricht. Eine Aufsummierung des Fehlbetrages in der Bilanz über einen Zeitraum von 45 h (Beispiel: Versuch 11) ergibt eine Menge von 0.2 mol Kohlenstoff bei einer Katalysatormasse von 30 g. Neben dem Analysenfehler kann der Fehlbetrag in der Bilanz auch durch Abscheidung freien Kohlenstoffs, durch die Bildung carbidischen Kohlenstoffs und von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die auf dem Katalysator verbleiben, bewirkt werden.

Entwicklung von Aktivität und Selektivität giftfreier Kontakte in der Synthesephase

In der Synthesephase, das heißt nach Abschluß der Anfahrprozedur, wurde die Temperatur konstant gehalten. Die Reduktion bei 4 bar H_2-Druck führte zu einem Katalysator, der unter Synthesebedingungen konstante Aktivität behielt. Bei den Katalysatoren, die sich durch eine modifizierte Anfahrphase unterscheiden oder bei denen die Anfahrphase weggelassen wurde, geht die Aktivität nach Beginn der Synthesephase zunächst zurück, es folgt ein Bereich etwa konstanter Aktivität. Danach steigt die Aktivität wieder an. Bei den Kontakten, die keiner Anfahrphase unterworfen waren, fällt die Aktivität dann wieder ab.

Der bei 4 bar reduzierte Kontakt erzeugt die C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe im untersuchten Bereich der Betriebsdauern mit konstanter Selektivität. Nur die Methanselektivität nimmt wie bei den anderen giftfreien Katalysatoren ständig zu.
Die Selektivitätsentwicklung des Standardkatalysators und der Kontakte mit modifizierter oder ohne Anfahrphase kann hier noch nicht dargestellt werden, da die Ergebnisse offensichtlich stark von Umsatzeinflüssen überlagert sind. Die Entwicklung der Werte wird weiter unten eingehend untersucht.
Bei kurzen Betriebszeiten ohne eine vorgeschaltete Anfahrphase bilden die Katalysatoren bevorzugt Paraffine. Während eines Zeitraumes von 20 h geht die Paraffinselektivität deutlich zurück, im gleichen Zeitraum nimmt die Bildung der Olefine zu.

Syntheseergebnisse an vergifteten Katalysatoren

Sowohl in der Anfahrphase als auch unter Synthesebedingungen zeigen sich erhebliche Abweichungen in Aktivität und Selektivität zwischen dem Standardkatalysator und den mit Chloroform vergifteten Kontakten. Die Aktivität wird durch die Vergiftung erheblich gemindert, daher wurden höhere Synthesetemperaturen angewandt.
Im Produktspektrum fällt auf, daß verglichen mit dem Standardkatalysator nur geringe CO_2-Mengen auftreten. Die Vergiftung begünstigt weiterhin die Bildung der 1-Olefine.

6.1.2 Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen

Die verschiedenen Katalysatorproben wurden anhand der
- mechanischen Festigkeit
- Oberfläche und Porenradienverteilung (Radienbereich 1.5 bis 7500 nm)
- Adsorptionsfähigkeit für CO, H_2, C_2H_4

charakterisiert.

Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren nimmt mit steigender Betriebszeit ab. Sie wird weiterhin durch stark wechselnde Betriebsbedingungen und ein Verkürzen oder Weglassen der Anfahrprozedur beeinträchtigt.

Die BET-Oberfläche und die Porenradienverteilung hängen sowohl vom Katalysatortyp als auch von der Betriebszeit ab. Dabei weisen die vergifteten Kontakte neben dem Katalysatorrohling die kleinsten Oberflächen auf. Eine weitergehende Diskussion der Veränderungen mit der Betriebszeit folgt im Zusammenhang mit der Untersuchung der Syntheseergebnisse der entsprechenden Katalysatortypen.

Auch hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften treten Veränderungen mit der Betriebszeit und Unterschiede zwischen den Katalysatortypen auf.

Die adsorbierbare CO-Menge je Flächeneinheit geht mit steigender Betriebszeit zurück. Die Maximalbelegung ist beim vergifteten Kontakt kleiner als beim Standardkatalysator, wenn man Proben etwa gleicher Betriebszeiten vergleicht.

Die Zahl der Adsorptionszentren für H_2 ist bei allen Proben höher als für CO. Wie die CO-Adsorption geht auch die H_2-Adsorptionsfähigkeit mit der Betriebszeit zurück. Die Proben der vergifteten Kontakte weisen auch für die H_2-Adsorption niedrigere Zentrenzahlen pro Oberflächeneinheit auf als der Standardkatalysator.

Bei der Adsorption von C_2H_4 sind keine wesentlichen Unterschiede in der Zahl der Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit zwischen den einzelnen Katalysatortypen feststellbar. Die Werte gehen mit steigender Betriebszeit etwas zurück.

C_2H_4 wird gegenüber CO und H_2 schwächer adsorbiert. Ein großer Teil kann bereits durch einfaches Evakuieren desorbiert werden, was bei den beiden anderen Gasen nicht möglich ist. Beim Ausheizen geht das Gewicht weiter zurück, eine Restbelegung bleibt aber im allgemeinen erhalten.

6.2 Einfluß von Umsatz und Temperatur auf die Produktverteilung

Die Abhängigkeiten des Produktspektrums von den Betriebsbedingungen werden im folgenden graphisch dargestellt, wobei die Ergebnisse des Versuchs 19 aufgetragen werden. Die dabei zu beobachtenden Tendenzen werden durch die Ergebnisse der Versuche 25 und 26 bestätigt (vergl. Tabelle A 3).

Die im folgenden diskutierten Daten wurden in Bereichen etwa konstanter Aktivität der Katalysatoren gemessen. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die zeitliche Veränderung des Umsatzes für einen Referenzpunkt bei vorgegebenen Bedingungen in Versuch 19. Die Aktivität bleibt zwischen 120 und 180 h konstant, wobei bei etwa 180 h ein leichter Aktivitätsgewinn auftritt, danach geht der Umsatz erheblich zurück. Entsprechende Bereiche konstanter Aktivität können auch in den Versuchen 25 und 26 festgelegt werden.

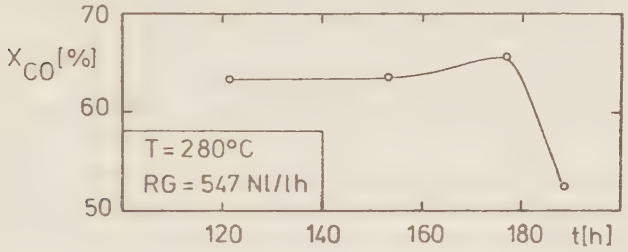


Abbildung 6.1: Verlauf der Aktivität, Referenzpunkt, Versuch 19

6.2.1 Abhängigkeit des Verbrauchsverhältnisses CO/H_2 von den Betriebsbedingungen

Bereits in Kapitel 2.4.1 wurde gezeigt, daß das Verbrauchsverhältnis von CO/H_2 wesentlich vom Ablauf der Konvertierungsreaktion mit bestimmt wird.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

Bei Unterdrückung der Konvertierung kann das Verbrauchsverhältnis einen Wert von 0.5 annehmen, bei vollständiger Konvertierung kann das Verhältnis auf 2 ansteigen. Aus der obigen Reaktionsgleichung folgt, daß die CO_2-Selektivität ein Maß für den Anteil der Konvertierung in der Synthese ist. Es kann eine maximale Selektivität von etwa 50 % erwartet

werden. In Abbildung 6.2 ist deshalb neben dem Verbrauchsverhältnis auch die CO_2-Selektivität als Funktion des Umsatzes dargestellt. Es zeigt sich, daß die Synthesetemperatur die Werte nicht sichtbar beeinflußt. Bei CO-Umsätzen über 30 % liegt das Verbrauchsverhältnis bei 1.3 bis 1.5, bei niedrigeren Umsätzen sinken die Werte in den Bereich von 1 bis 1.2 ab. Die Lage der Werte zeigt, daß im gesamten Umsatzbereich die Konvertierung eine erhebliche Rolle einnimmt, das wird auch durch die hohen CO_2-Selektivitäten bestätigt.

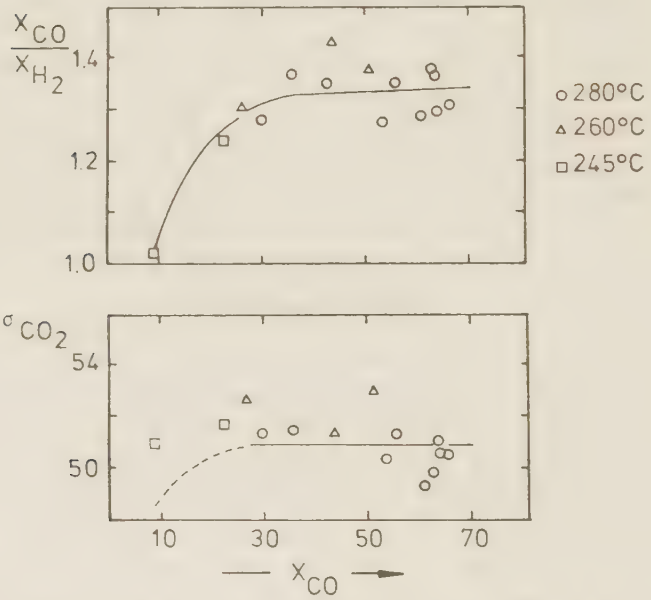


Abbildung 6.2: Verbrauchsverhältnis CO/H_2 und CO_2-Selektivität als Funktion von X_{CO} und T (Versuch19)

Der Maximalwert von 2 für das Verhältnis (vergl. Kapitel 2.4.1) wird nicht erreicht, da der Wasserstoffverbrauch für

die Bildung einiger Produkte - zum Beispiel Methan und andere kurzkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe - höher ist als für die zur Berechnung benutzte (-CH_2-) - Einheit. Außerdem läuft die Konvertierung als Gleichgewichtsreaktion nicht vollständig ab, bei allen Versuchen wurde auch Reaktionswasser gebildet.

Die CO_2-Selektivität von 50 % entspricht, wie später noch gezeigt wird, einem Zustand der Konvertierung, der nahe beim Gleichgewichtswert liegt.

Die kleineren Werte für das Verbrauchsverhältnis bei niedrigen Umsätzen werden durch geringere CO_2-Selektivitäten bestätigt (vor allem in Versuch 25 und 26, siehe Tabelle A3).

Für einen großen Bereich des Umsatzes gilt, daß dessen Veränderung das Verbrauchsverhältnis und die CO_2-Selektivität unbeeinflußt läßt.

Vor der Diskussion der Abhängigkeiten der Bildung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vom Umsatz muß darauf hingewiesen werden, daß bei der benutzten experimentellen Vorgehensweise mit dem Umsatz auch P_{CO} und P_{H_2} variieren. Tabelle 6.1 zeigt exemplarisch für Versuch 19 den Zusammenhang dieser Werte.

Tabelle 6.1: Veränderung der Partialdrücke an CO und H_2 mit dem Umsatz (Versuch 19)

X_{CO}	30.0	35.7	42.5	53.4	55.3	60.2	63.8
P_{CO} [bar]	3.29	3.07	2.84	2.43	2.34	2.14	1.94
P_{H_2} [bar]	3.26	3.20	3.06	2.81	2.81	2.65	2.60
P_{CO}/P_{H_2}	1.01	0.96	0.93	0.86	0.83	0.81	0.75

Das Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} wird mit steigendem Umsatz zugunsten von H_2 verschoben. Die Änderungen reichen jedoch nicht aus, um die im folgenden beschriebenen Verschiebungen in der Produktverteilung zu erklären. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die Veränderung der Partialdrücke einen Beitrag zur vermehrten Paraffin- und verringerten Olefinselektivität bei steigenden Umsätzen liefert.

6.2.2 Bildung der gesättigten Produkte bei unterschiedlichen Umsätzen

Die beobachteten Methanselektivitäten streuen stark (vergl. Tabelle A3), auch bei Berücksichtigung der Ergebnisse der Versuche 25 und 26 ist keine regelmäßige Abhängigkeit vom Umsatz erkennbar.

Die Selektivitäten der C_2- bis C_4-Paraffine nehmen dagegen auf allen Temperaturniveaus deutlich mit dem Umsatz zu, beim i-Butan ist diese Aussage unsicher, da wegen der kleinen Mengen der Meßfehler die Ergebnisse überlagern kann (siehe Abbildung 6.3).

Die Abhängigkeit der Paraffinbildung vom Umsatz läßt sich aus dem in der Literaturübersicht entwickelten Reaktionsschema erklären (Abbildung 2.3). Die Paraffine stellen in dem komplexen Reaktionsnetzwerk Endprodukte dar, die sich sowohl direkt als auch über die Olefine bilden können. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Olefine zu den entsprechenden Paraffinen hydriert werden können, wird die Zunahme mit dem Umsatz verständlich. Aus diesem Ergebnis kann abgeleitet werden, daß der verwendete Katalysator ausgeprägte Hydriereigenschaften für Olefine aufweist.

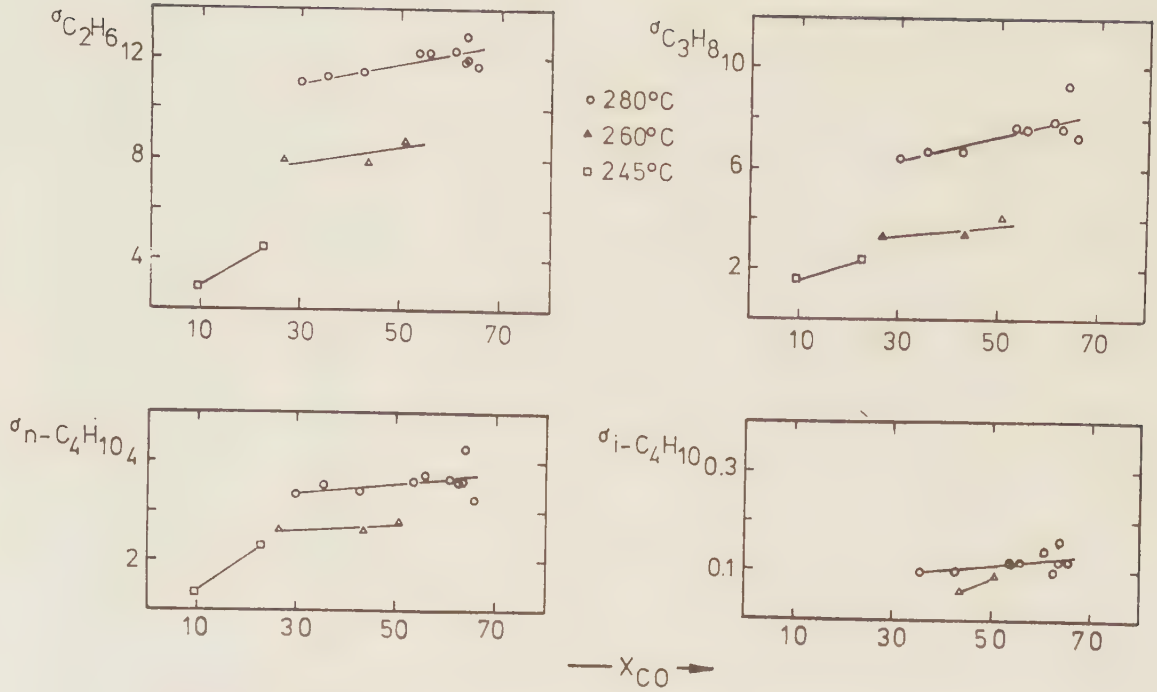
6.2.3 Bildung der Olefine bei unterschiedlichen Umsätzen

In einem ersten Abschnitt wird die Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenselektivitäten vom CO-Umsatz untersucht. Anschließend werden die Daten für die C_4-Olefine, bei denen mehrere Isomere auftreten, diskutiert.

6.2.3.1 Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenbildung vom Umsatz

Die Äthylen- und Propylenselektivitäten sind als Funktion des CO-Umsatzes in Abbildung 6.4 aufgetragen (Versuch 19).

Die Werte für Äthylen gehen auf allen Temperaturniveaus mit steigendem Umsatz zurück. Die Propylenselektivität geht bei hohen Umsätzen ebenfalls zurück, bei kleinen X_{CO} und tiefen Temperaturen sind die Änderungen der Werte mit dem Umsatz nur



σ_i in C-Atom-%, bezogen auf den Umsatz zu Kohlenwasserstoffen

Abbildung 6.3: Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

gering.

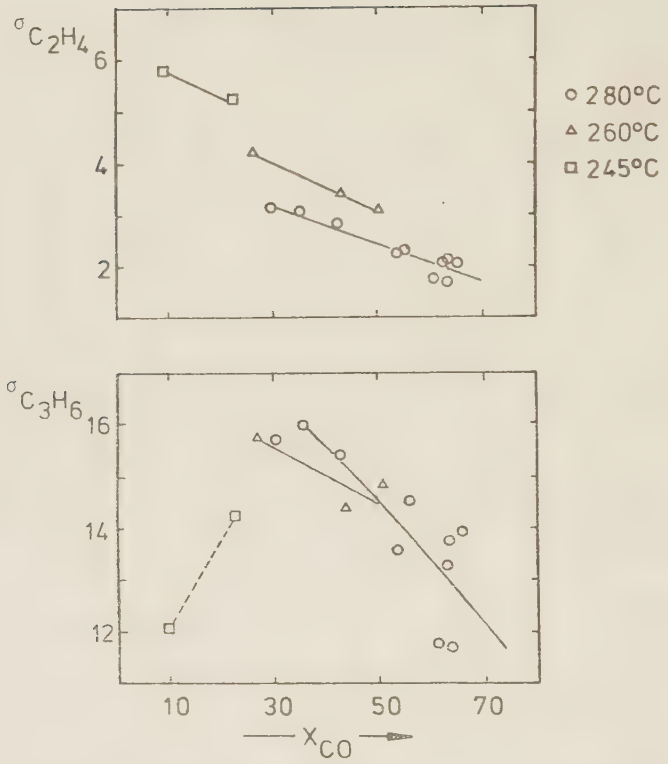


Abbildung 6.4: Äthylen- und Propylenselektivität als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

Die Abnahme der ungesättigten Produkte mit steigendem Umsatz bestätigt, daß die Olefine Zwischenprodukte der Synthese sind. Der bei 245 °C und kleinen Umsätzen in Abbildung 6.4 zu beobachtende Anstieg der Propylenselektivität mit X_{CO} wird durch die Ergebnisse der Versuche 25 und 26 nicht bestätigt (vergl. Tabelle A3). Dort nimmt auch unter diesen Bedingungen die Selektivität mit steigendem Umsatz ab.

Möglicherweise werden die in Abbildung 6.4 für Propylen aufgetragenen Werte bei kleinen X_{CO} durch den in diesem Bereich sehr großen Meßfehler überdeckt (vergl. Kapitel 4.4). Bei den gleichen Betriebsbedingungen tritt auch für 1-Buten (+ i-Buten) ein entsprechender Effekt auf (vergl. Abbildung 6.5).

6.2.3.2 Isomerenverteilung der C_4-Olefine in Abhängigkeit vom Umsatz

Aus analytischen Gründen kann nur die Summe aus 1- und i-Buten der Diskussion zugrunde gelegt werden. Es ist jedoch als sicher anzunehmen, daß in dieser Summe das 1-Buten weit überwiegt. Die geringe i-Butan Selektivität (vergl. Abbildung 6.3) zeigt, daß verzweigte Produkte nur in untergeordnetem Maße vorkommen. Auch die Literatur sagt aus, daß die Bildung unverzweigter Produkte im allgemeinen bevorzugt ist (siehe zum Beispiel /22/). t- und c-Buten werden getrennt behandelt.

Die entsprechenden Selektivitäten sind exemplarisch für Versuch 19 in Abbildung 6.5 als Funktion des Umsatzes dargestellt.

Für die Selektivität des 1-Butens (+i-Buten) ist qualitativ ein ähnlicher Verlauf mit dem Umsatz wie für Propylen zu beobachten. Auch hier ist der bei 245 °C zu beobachtende Anstieg der Selektivität mit dem Umsatz in gleicher Weise wie beim Propylen zu erklären. Bei steigenden Umsätzen führt das verstärkte Auftreten der Folgereaktionen zu einem Absinken der Selektivität.

Bei den C_4-Olefinen tritt die Doppelbindungsisomerisierung als zusätzliche Folgereaktion auf. Die Selektivitäten von t- und c-Buten durchlaufen in Abhängigkeit vom Umsatz flache Maxima, wobei stets mehr t- als c-Buten gebildet wird.
Aus diesem Verlauf kann abgeleitet werden, daß die 2-Olefine ebenfalls Zwischenprodukte sind. Wegen der zunächst feststellbaren Zunahme der 2-Olefinselektivitäten mit steigendem Umsatz ist zu vermuten, daß die 2-Olefine zumindest teilweise als Folgeprodukte der 1-Olefine entstehen und nicht ausschließlich direkt aus dem Oberflächenkomplex. Als Folgereaktion, die 2-Olefine verbraucht, kommt vor allem die Hydrierung in Frage.

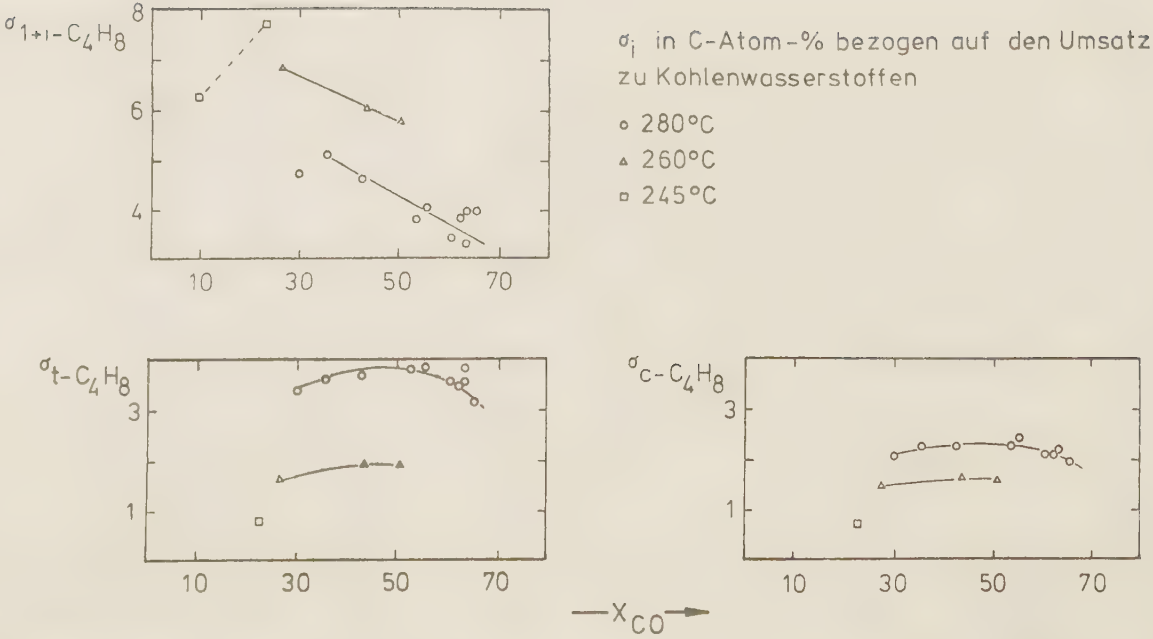


Abbildung 6.5 : Isomerenverteilung der C_4-Olefine als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

6.2.4 Kettenlängenverteilung als Funktion des Umsatzes

Eine eindeutige Abhängigkeit der C_{5+}-Fraktion vom Umsatz ist nicht zu erkennen (vergl. Abbildung 6.6). Die Kettenlängenverteilung und damit auch der C_{5+}-Anteil wird im folgenden näher untersucht.

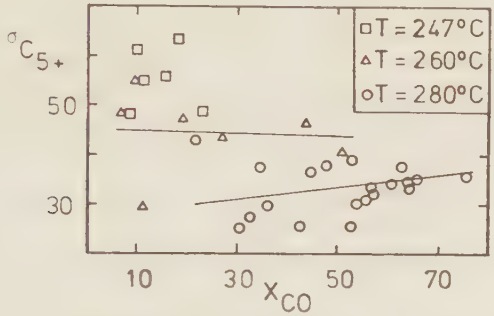


Abbildung 6.6: Bildung der hochsiedenden Produkte als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

Die Gewichtsverteilung der bei der Fischer-Tropsch-Synthese gebildeten Kohlenwasserstoffe nach Kohlenstoffzahlen kann durch eine Molekulargewichtsverteilung nach Schulz und Flory /112, 113, 114/ beschrieben werden /10, 115, 116/. Danach gilt:

$$m_n = A \cdot n \cdot W^n \qquad \text{mit } A = (1 - W)^2/W$$

m_n ist darin der Massenanteil der Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl n, A ist eine Konstante, n ist die Kohlenstoffzahl und W die Wachstumswahrscheinlichkeit. W ist definiert als das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit zur Summe aus Wachstumsgeschwindigkeit und Kettenabbruchsgeschwindigkeit.

Aus einer Auftragung von lg m_n gegen n lassen sich die Konstanten A und W ermitteln. Durch Integration von n=0 bis n=∞ erhält man für die Summe aller Massenanteile:

$$\sum_{n=0}^{\infty} m_n = \frac{A}{\ln^2 W}$$

Bei der logarithmischen Auftragung der Massenverteilung muß beachtet werden, daß die C_1- und C_2-Anteile des Produktspektrums durch die Schulz-Flory-Verteilung nicht korrekt beschrieben werden.

Die Abweichung beim Methan wird durch eine gegenüber den höheren Kohlenwasserstoffen unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit des C_1-Oberflächenkomplexes erklärt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß Methan möglicherweise wie in Abbildung 2.3 angedeutet auf zwei verschiedenen Wegen gebildet wird.

Die Abweichungen bei den C_2-Kohlenwasserstoffen werden durch den Einbau von C_2-Einheiten in Kohlenwasserstoffketten sowie durch eine erhöhte Wachstumswahrscheinlichkeit des C_2-Oberflächenkomplexes erklärt, die dadurch bedingt ist, daß das Kettenwachstum an beiden Kohlenstoffatomen der C_2-Einheit ansetzen kann.

Für eine Abschätzung von A und W stehen daher nur die Selektivitäten der analytisch erfaßten C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe zur Verfügung, so daß der Fehler dieser Methode relativ hoch anzusetzen ist. Bei der Berechnung der A- und W-Werte wurden nur Meßpunkte berücksichtigt, bei denen die verschiedenen C_4-Isomeren, abgesehen vom i-C_4H_{10}, analytisch erfaßt werden konnten, da sonst bei kleinen Umsätzen, bei denen die 2-Olefine zwar bereits gebildet werden, jedoch noch nicht quantitativ bestimmbar sind, der so verursachte Fehlbetrag eine niedrigere Wachstumswahrscheinlichkeit vortäuschen würde.

In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der Berechnungen von A und W zusammengestellt. Weiterhin ist in der Tabelle die aus A und W berechnete Summe aller Kohlenwasserstoffe Σm_n enthalten. In der mit $\Sigma m_{n,korr}$ bezeichneten Spalte wurde Σm_n dadurch modifiziert, daß die in Σm_n enthaltenen berechneten Werte für C_1 und C_2 durch die gemessenen ersetzt wurden, um so die Abweichungen, die bei diesen Kohlenstoffzahlen von der Schulz-Flory-Verteilung auftreten, zu korrigieren.

A und W zeigen unter den hier benutzten Betriebsbedingungen keine Abhängigkeit vom Umsatz. Die Streuung der Werte ist auf den verschiedenen Temperaturniveaus unregelmäßig. Daten von Tanger /117/, die am gleichen Katalysatorsystem gewonnen wurden, zeigen, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit nur schwach von P_{CO} und P_{H_2} abhängt, und zwar in der Weise, daß mit steigendem P_{CO} der Wert für W leicht ansteigt und bei steigendem P_{H_2} W absinkt. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß mit steigendem CO-Druck die Bildung der kettenwachstumsfördernden C_1-Oberflächenspezies begünstigt wird. Hohe H_2-Drücke begünstigen dagegen die Desorption der Produkte unter Wasserstoffaufnahme. Da in der vorliegenden Arbeit das Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} bedingt durch die experimentelle Vorgehensweise nur in engen Grenzen verändert wurde, ist eine Abhängigkeit von W und A von den Partialdrücken nicht ableitbar.

Die aus A und W berechnete Gesamtselektivität Σm_n liegt im allgemeinen deutlich über 100 %, nach der oben beschriebenen Korrektur liegen die Werte zwischen 74 und 105 %, wobei die Mehrzahl der Werte im Bereich 85 - 98 % liegt. Die Werte weichen also im allgemeinen nach unten von 100 % ab. Dafür können mehrere Gründe verantwortlich sein. Aus der Literatur sind Untersuchungen bekannt /10/, die zeigen, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit W bei langkettigen Produkten nicht konstant ist. Bei hohen C-Zahlen nimmt der Wert zu. Die so vermehrtgebildeten langkettigen Kohlenwasserstoffe werden durch eine Bilanzierung, die sich auf die C_1-bis C_4-Fraktion stützt, nicht erfaßt. Ein weiterer Grund für das Auftreten eines Fehlbetrages in der Bilanz liegt darin, daß die sauerstoffhaltigen Produkte nicht mit erfaßt sind.

Die in Tabelle 6.2 durchgeführte Bilanzierung zeigt, daß die Analytik die Produkte im Bereich C_1 bis C_4 korrekt erfaßt. Daher erscheint es zulässig, die übrigen Produkte als C_{5+}-Fraktion zusammenzufassen.

Tabelle 6.2: Auswertung der Versuche bei variierenden Bedingungen nach der Schulz-Flory-Beziehung

Vers.Nr.	T [°C]	X_{CO} [%]	P_{CO}*	P_{H_2}*	W	A	Σm_n	$\Sigma m_{n,korr}$
19	280	30	3.29	3.26	0.458	0.766	1.256	0.976
		35.67	3.07	3.20	0.486	0.653	1.254	0.963
		42.45	2.84	3.06	0.477	0.679	1.239	0.988
		53.42	2.43	2.81	0.479	0.642	1.185	0.932
		55.33	2.34	2.81	0.477	0.675	1.232	0.931
		60.22	2.14	2.65	0.485	0.572	1.092	0.882
		62.39	1.94	2.60	0.467	0.684	1.180	0.875
		63.37	1.99	2.58	0.486	0.609	1.170	0.906
		63.54	2.01	2.67	0.471	0.670	1.182	0.879
		65.80	1.91	2.60	0.439	0.832	1.228	0.851
	260	26.28	3.34	3.38	0.497	0.514	1.051	0.795
		43.47	2.79	3.11	0.524	0.410	0.982	0.774
		50.36	2.50	2.99	0.484	0.556	1.056	0.809
	245	22.30	3.45	3.42	0.529	0.372	0.917	0.741
25	280	33.87	3.10	3.33	0.473	0.760	1.356	0.984
		51.50	2.47	3.10	0.504	0.511	1.088	0.857
		55.83	2.32	3.02	0.502	0.570	1.200	0.938
		56.49	2.28	2.94	0.489	0.611	1.194	0.915
		75.18	1.43	2.52	0.394	1.118	1.289	0.828
	260	19.49	3.57	3.58	0.523	0.376	0.895	0.744
26	279	21.63	3.50	3.41	0.472	0.580	1.029	0.767
		34.55	3.06	3.29	0.472	0.620	1.100	0.840
		44.82	2.65	3.02	0.507	0.522	1.131	0.893
		47.72	2.53	2.94	0.492	0.546	1.085	0.852
		52.58	2.83	3.46	0.510	0.609	1.343	1.052

*Druck in bar

6.2.5 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Synthesetemperatur

Zunächst wird auf die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (vergl. auch Abbildung 6.3 bis 6.6) eingegangen. Anschließend werden mittels einer Abschätzung scheinbarer Aktivierungsenergien der verschiedenen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten die Zusammenhänge ergänzend diskutiert. Schließlich wird der Einfluß der Thermodynamik auf die Produktverteilung untersucht.

Die Selektivitäten der zusammengefaßten C_1- bis C_4-Fraktionen steigen mit der Synthesetemperatur an, entsprechend sinkt der C_{5+}-Anteil ab. Dies äußert sich auch in der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit W, die mit steigender Temperatur abnimmt (vergl. Tabelle 6.2). Das Verhältnis von Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zur Abbruchsgeschwindigkeit der Produkte sinkt bei steigender Temperatur ab.

Der Anteil der Olefine, der bei steigender Temperatur hydriert wird, ist unterschiedlich bei den verschiedenen C-Zahl-Fraktionen. Bei C_2 ist der Anteil sehr hoch, hier ist zusätzlich noch ein Einfluß des Ketteneinbaus denkbar. Bei C_3 und C_4 ist der Anteil, der hydriert wird, geringer.

Für alle C-Zahl-Fraktionen gilt einheitlich, daß das Verhältnis Olefin/Paraffin mit steigender Temperatur kleiner wird, so daß der Anteil der hydrierten Produkte in den einzelnen Fraktionen zunimmt.

Bei der C_4-Fraktion sind die Verhältnisse komplizierter, da ausgehend vom Oberflächenkomplex außer der 1-Olefin- und n-Paraffinbildung weitere Reaktionen möglich sind. Der 1-Olefinanteil wird nicht nur durch die beschleunigte Hydrierung gesenkt, es fällt vor allem auf, daß mit steigender Temperatur der Einfluß einer Doppelbindungsisomerisierung zunimmt, es treten vermehrt die 2-Olefine auf. Weiterhin ist zu beobachten, daß das Verhältnis von t-/c-Buten mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Die Isomerenverteilung zwischen den C_4-Olefinen wird im Zusammenhang mit der Untersuchung des Einflusses der Thermodynamik noch näher diskutiert.

Beschreibung der Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten durch eine scheinbare Aktivierungsenergie

Die durchgeführten Messungen lassen die Ermittlung echter kinetischer Konstanten für die verschiedenen Reaktionen nicht zu. Für die einzelnen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten können jedoch nach einem vereinfachten Verfahren scheinbare Aktivierungsenergien abgeschätzt werden. Es ist erforderlich von "scheinbaren Aktivierungsenergien" zu sprechen, da zum einen nicht zwischen verschiedenen möglichen Reaktionswegen differenziert wird und zum anderen Stofftransporteinflüsse auf die Synthese nicht auszuschließen sind (vergl. Kapitel 6.2.6).

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird angenommen, daß sie als Produkt aus der kinetischen Konstanten mit ihrer Temperaturabhängigkeit und einem hinsichtlich CO und H_2 konzentrationsabhängigen Term beschrieben werden kann.

$$r_j = k_o \cdot \exp(-E_a/R\,T) \cdot f(c_i)$$

Benutzt man zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit Punkte mit etwa gleichen Partialdrücken an CO und H_2, so gilt:

$$k_o \cdot f(c_i) = \text{konstant} = r_o$$

da der konzentrationsabhängige Term sich dann nicht ändern sollte, wenn er keine temperaturabhängigen Terme enthält. Weiter gilt dann:

$$r_j = r_o \cdot \exp(-E_a/R\,T)$$

Aus einer Auftragung von ln r_j gegen 1/T kann dann aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die scheinbare Aktivierungsenergie ermittelt werden.

In den Versuchen 19, 25 und 26 wurde dieses Verfahren für Punkte etwa gleicher Partialdrücke an CO, H_2 und Produkten (Kohlenwasserstoffen und CO_2) auf verschiedenen Temperaturniveaus angewandt. Im einzelnen wurden die in Tabelle 6.3 aufgestellten Punkte benutzt.

Die so ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien sind mit relativ großen Fehlern behaftet, da die Daten für die r_j als

wichtige hier eingehende Größen relativ ungenau sind (vergl. Fehlerabschätzung, Kapitel 4.4) und außerdem für die Auswertung jeweils nur zwei oder drei Wertepaare zur Verfügung stehen.

Tabelle 6.3: Betriebspunkte für die Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergien

Vers.Nr.	$\bar{p}_{CO}$ [bar]	$\bar{p}_{H_2}$ [bar]	Temperaturbereich
19	2.47	2.90	260 - 280
19	2.82	3.08	260 - 280
19	3.36	3.35	245 - 280
25	3.56	3.55	247 - 260
25	3.89	3.69	247 - 260.5
26	3.79	3.61	250 - 260

Die in Tabelle 6.4 zusammengefaßten Aktivierungsenergien wurden durch Mittelung aus den Ergebnissen der verschiedenen Betriebspunkte (siehe Tabelle 6.3) berechnet, wobei stark abweichende Einzelwerte nicht berücksichtigt wurden.

Die Werte für die 2-Butene konnten nur aus den Daten von Versuch 19 bestimmt werden. Die 2-Butene werden in der Tabelle 6.4 als Summe aufgeführt, da das Verhältnis von t-/c-Buten weitgehend durch das thermodynamische Gleichgewicht festgelegt ist, wie nachstehend noch gezeigt wird.

Trotz der in einigen Fällen sehr hohen Standardabweichungen bestätigen die Werte im wesentlichen die bereits getroffenen Aussagen zur Abhängigkeit der Produktverteilung von der Betriebstemperatur.

Die Aktivierungsenergien für den Verbrauch an CO und an H_2 und die Bildung von CO_2 liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Aktivierungsenergien für die Bildung der gesättigten Produkte sind signifikant größer als die für die Synthese der entsprechenden 1-Olefine, das entspricht der bereits diskutierten Beobachtung, daß mit steigender Temperatur der Anteil der gesättigten Produkte größer wird. Auch der deutliche Anstieg in der Selektivität der 2-Olefine mit der Temperatur wird durch die hohe Aktivierungsenergie für die Bildung der 2-Butene bestätigt.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung der verschiedenen C-Zahl-Fraktionen unterscheiden sich nicht signifikant.

Tabelle 6.4: Scheinbare Aktivierungsenergien für die Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktanden und Produkte

Substanz	E_a [kJ/mol]	$\pm$ S [kJ/mol]
CO	126.0	13.5
H_2	138.9	5.6
CH_4	175.5	29.8
CO_2	129.7	10.7
C_2H_4	119.0	24.0
C_2H_6	192.9	21.0
$C_{2,gesamt}$	159.0	10.3
C_3H_6	158.4	17.7
C_3H_8	209.4	8.2
$C_{3,gesamt}$	161.5	12.2
1+ i-C_4H_8	133.7	44.9
2-C_4H_8	205.4	22.1
n-C_4H_{10}	149.7	22.6
$C_{4,gesamt}$	148.5	8.6

Einfluß der Thermodynamik

In der Literatur sind verschiedene Arbeiten bekannt, die Vorhersagen zur Produktverteilung oder zum Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Produktspektrum aus thermodynamischen Untersuchungen der Synthese herleiten /10, 12, 118/. Da die Synthese jedoch eindeutig kinetisch kontrolliert ist, führen thermodynamische Überlegungen zur Vorhersage der Produktverteilung nicht weiter. Die Isomerenverteilungen lassen sich hingegen teilweise durch die Thermodynamik deuten, wie am Beispiel der C_4-Olefine gezeigt wird.

In Tabelle 6.5 wurden gemessene und aus thermodynamischen Daten berechnete Werte für die Quotienten der Selektivitäten von t- und c-Buten sowie für den Quotienten der Summe aus 1- plus i-Buten und der Summe der 2-Butene gegenübergestellt.

Tabelle 6.5: C_4-Olefine, Isomerenverteilung: Vergleich zwischen gemessenen Werten und Gleichgewichtsdaten*

Vers.Nr.	T [°C]	X_{CO} [%]	gemessen 1+i-/2-$C_4^=$	gemessen t-/c-$C_4^=$	Gleichgewicht 1+i-/2-$C_4^=$	Gleichgewicht t-/c-$C_4^=$
19	280	30.0	0.87	1.65	1.74	1.71
		35.7	0.87	1.62		
		42.5	0.77	1.63		
		53.4	0.63	1.72		
		55.3	0.64	1.62		
		60.2	0.59	1.74		
		62.4	0.68	1.69		
		63.4	0.54	1.80		
		63.5	0.70	1.66		
		65.8	0.79	1.60		
	260	25.3	2.23	1.13	1.82	1.74
		43.5	1.67	1.23		
		50.4	1.68	1.24		
	245	22.3	4.85	1.22	1.88	1.77
25	280	33.9	1.47	1.34	1.74	1.71
		51.5	1.42	1.33		
		55.8	1.23	1.42		
		56.5	0.98	1.45		
		75.2	0.86	1.67		
	260	19.5	5.02	1.03	1.82	1.74
26	280	21.6	2.65	1.18	1.74	1.71
		34.6	1.43	1.38		
		44.8	1.23	1.41		
		47.7	0.95	1.51		
		52.6	0.99	1.47		

* Berechnung der Gleichgewichtswerte nach Daten aus API-Tables /119/

Zunächst werden die Daten zur Verschiebung der Doppelbindung diskutiert. Bei hohen Temperaturen sind die Quotienten kleiner als dem Gleichgewicht entspricht. Bei tiefen Temperaturen (245 und 260 °C) werden Quotienten beobachtet, die deutlich größer als oder gleich den Gleichgewichtswerten sind. Das bestätigt die im Reaktionsschema (vergl. Abbildung 2.3) getroffene Annahme, daß 1-Buten ein primäres Produkt der Synthese ist, dessen Bildung begünstigt wird, wenn Folgereaktionen wie Isomerisierung und Hydrierung langsam verlaufen. Da bei höheren Temperaturen kleinere Werte für das Verhältnis 1- + i-C_4H_8 zu 2-C_4H_8 erhalten werden als dem Gleichgewicht entspricht, muß angenommen werden, daß 1-C_4H_8, das gegenüber i-C_4H_8 in erheblich größerer Menge vorliegt, unter diesen Bedingungen schneller als die 2-Butene zum Butan hydriert wird und die Isomerisierung gegenüber der Hydrierung langsam verläuft; die Hydrierung wird bei den Gleichgewichtsberechnungen nicht berücksichtigt.

Die Quotienten aus den Konzentrationen von t- und c-Buten liegen stets unterhalb des Gleichgewichtswertes, das heißt, sie sind zugunsten des c-Butens verschoben. Dieser Effekt ist besonders bei niedrigen Temperaturen und kleinen Umsätzen deutlich. Bei 280 °C und hohen Umsätzen wird das Gleichgewichtsverhältnis nahezu erreicht. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird angenommen, daß die Bildung des c-Isomeren am Katalysator sterisch begünstigt ist und daher das c-Buten zunächst verstärkt gebildet wird. Bei längeren Kontaktzeiten und steigender Temperatur erfolgt eine Annäherung an den Gleichgewichtswert durch die c-t-Isomerisierung als Folgereaktion.

6.2.6 Einfluß von Stoff- und Wärmetransporteffekten

Stoff- und Wärmetransporteffekte können die Aktivität und die Selektivität eines Katalysators erheblich beeinflussen. Der Einfluß auf die Selektivität ist vor allem bei komplexen Reaktionsnetzwerken wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese von Bedeutung.

Zwischenprodukte werden bei Diffusionshemmung benachteiligt, da der Abtransport der Produkte aus dem Katalysatorpellet langsam ist und so die Folgereaktionen verstärkt auftreten können.

Der Einfluß des Stofftransports im Katalysatorkorn auf die Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese wurde von Kölbel bereits diskutiert (vergl. /56/ und Kapitel 2.3.3).

Im folgenden werden die Ergebnisse der Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransport zusammengefaßt, um zu überprüfen, inwieweit unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen Transporteinflüsse auftreten können; die zugehörigen Berechnungen sind in Anhang C dargestellt.

Die Berechnungen zeigen, daß der Wärmetransport durch den die Pellets umgebenden Gasfilm und in den Pellets selbst keine Rolle spielt, die berechneten Temperaturgradienten liegen in der Größenordnung des Meßfehlers. Der Einfluß des Stofftransportwiderstandes im Gasfilm kann ebenfalls vernachlässigt werden.

Die Behandlung des Stofftransports in den Poren ist ein schwieriges Problem, da bei einem Fischer-Tropsch-Katalysator eine Reihe von Transportmechanismen überlagert sein können.

- Gasphasendiffusion in wachsfreien Poren (auch Knudsendiffusion)
- Flüssigphasendiffusion in mit flüssigen Wachsen gefüllten Poren
- Strömungsvorgänge durch die nicht volumenkonstante Reaktion
- Konvektion durch Siedevorgänge im Wachs
- Oberflächendiffusion
- Transport von flüssigen Produkten aus den Poren entsprechend der Menge an neugebildeten Produkten

Vereinfachend wird die Abschätzung auf die beiden ersten Fälle beschränkt.

Bei Annahme einer Diffusion der an der Reaktion beteiligten Komponenten in der Gasphase ergeben die Berechnungen, daß die Synthese in einem Obergangsbereich zwischen kinetischer Kontrolle und Transportlimitierung abläuft.

Lediglich bei niedrigen Temperaturen(245 °C) und bei den vergifteten Kontakten ist unter Annahme einer Gasphasendiffusion eine kinetische Kontrolle der Reaktion möglich.

Nimmt man an, daß die Reaktanden in den Poren durch Diffusion in flüssigen Wachsen transportiert werden, so ergibt sich, daß die Reaktion stark transportlimitiert ist.
Unter beiden Annahmen kann ein Einfluß des Stofftransportes auf Aktivität und Selektivität nicht ausgeschlossen werden.

Dieses Ergebnis stimmt jedoch nicht mit den hohen in Kapitel 6.2.5 angegebenen Aktivierungsenergien überein, die einen Porendiffusionseinfluß auf die Reaktion eigentlich ausschließen. Die folgenden Oberlegungen sind eine mögliche Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch.
Wie bereits in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, ist der Wachsgehalt der Katalysatoren unabhängig von der Betriebszeit mit 0.7 bis 1 Gew.-% anzusetzen. Bei einer angenommenen Dichte des Wachses von etwa 0.7 g/cm^3 entspricht das einem Wachsvolumen von 0.01 bis 0.014 $cm^3/g_{Kat.}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Porenvolumen im Mesoporenbereich (1.5-50 nm) überein, das zwischen etwa 0.01 und 0.02 $cm^3/g_{Kat.}$ liegt (siehe Tabelle 5.9). Daraus kann geschlossen werden, daß über die gesamte Synthesedauer die kleinen Poren ständig mit Wachs gefüllt sind, während die Makroporen, deren Volumen erheblich größer ist (0.05 bis 0.12 cm^3/g, siehe Tabelle 5.9) im wesentlichen ständig wachsfrei sind. Daraus läßt sich das folgende Bild über den Ablauf der Reaktion im Katalysatorkorn ableiten.
Die mit Wachs gefüllten Poren zwischen 1.5 und 50 nm sind für die Reaktion blockiert, da entsprechend der niedrigen Löslichkeit der Reaktanden im Wachs und der niedrigen Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase der Porennutzungsgrad in diesen Poren kleiner als 0.05 ist (vergl. Anhang C). Die Reaktion läuft dann fast ausschließlich im Makroporensystem (50-7500 nm) ab.
Schätzt man einen effektiven Diffusionskoeffizienten für CO im Makroporensystem ab - unter Verwendung der in Tabelle 5.9 angegebenen Daten für das Porensystem und des CO-Gasdiffusionskoeffizienten - so erhält man

$$D_{CO,eff} \approx 3 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$$

Unter Verwendung dieses Diffusionskoeffizienten ergibt die Abschätzung des Porennutzungsgrades η für die Makroporen nach der im Anhang C beschriebenen Methode Werte die größer 0.8 bis 0.9 sind. Die Reaktion in den Makroporen ist danach weitgehend kinetisch kontrolliert. Dies stimmt mit der relativ hohen scheinbaren Aktivierungsenergie überein.

6.3 Entwicklung der Aktivität und der Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen

In diesem Kapitel wird das Syntheseverhalten der Katalysatoren, die nicht durch Vergiftung modifiziert wurden, diskutiert. In die Diskussion wird die Charakterisierung der Katalysatorproben einbezogen.

Einleitend werden zunächst die Chemisorptionsmessungen bewertet, die zur Charakterisierung der Katalysatoren herangezogen werden.

Im Vordergrund der weiteren Diskussion steht die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung der durch unterschiedliche Reduktionsbedingungen (P_{H_2} = 2 bzw. 4 bar) und unterschiedliche Bedingungen bei der Formierung (Variation der Aufheizrate bei der Formierung oder Verzicht auf Formierung) erhaltenen Katalysatoren in der Anfahrphase und in der Synthesephase bei konstanter Temperatur.

6.3.1 Bewertung der Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen

Die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen finden sich in Tabelle 5.10.

Die Zahl der Zentren für die CO-Adsorption pro Oberflächeneinheit weicht bei den verschiedenen Katalysatortypen nur wenig voneinander ab. Die bereits beschriebene Entwicklung der Werte mit der Betriebszeit wird in die Diskussion der Syntheseergebnisse miteinbezogen.

An einer reinen Eisenoberfläche stehen etwa 17×10^{18} Eisenatome pro m^2 für die Adsorption zur Verfügung /120/. Die Adsorptionsmessungen mit CO an reduzierten Kontakten zeigen, daß die Oberfläche deutlich weniger Adsorptionsplätze (ca. 1.3×10^{18}

Zentren/m^2) enthält. Die Oberfläche besteht zum großen Teil auch aus den übrigen Komponenten des Kontaktes (vor allem V_2O_5). Die berechneten Zentrenzahlen für die H_2-Adsorption sind verglichen mit den Werten für CO unverhältnismäßig hoch. Vor allem bei den reduzierten Proben und bei kurzen Betriebszeiten übersteigt die Zahl der adsorbierten H_2-Moleküle deutlich die Zahl der durch CO-Adsorption ermittelten Zentren. Einen vergleichbaren Effekt beobachtete Lohrengel /73/ bei der Adsorption von H_2 an einem Fe/MnO-System. Die sehr starke H_2-Aufnahme wurde durch einen nachgeschalteten Prozeß erklärt. Danach wird am Eisen adsorbierter dissoziierter Wasserstoff durch einen Spillover-Prozeß vom Eisen auf die oxidische Phase übertragen. Die Wasserstoffatome können in tiefer gelegene Schichten des Oxids, die für die N_2-Adsorption nicht zugänglich sind, eindringen und so die H_2-Aufnahme bei der Adsorption vergrößern.

Beim Vergleich der Kontakte untereinander ist vor allem ein Unterschied in der H_2-Adsorption zwischen dem Standardkatalysator und dem vergifteten Kontakt sowie Katalysatortyp C festzustellen. Weiterhin ändert sich die Zahl der Zentren mit der Betriebszeit. Beide Effekte werden bei der Diskussion der Syntheseergebnisse berücksichtigt.
Die Zahl der adsorbierten C_2H_4-Moleküle entspricht in der Größenordnung der Zahl der Adsorptionszentren für CO. Unterschiede zwischen den Katalysatortypen treten nicht auf. Die Abnahme der Zentrenzahl mit der Zeit wird in die Diskussion miteinbezogen.

6.3.2 Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften

Der Einfluß des Reduktionsdruckes auf die Eigenschaften des reduzierten Kontaktes ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Eigenschaften des unreduzierten Kontaktes werden mit denen der bei 2 bar (A) und 4 bar (B) reduzierten Katalysatoren verglichen.

Die Reduktion führt primär zur verstärkten Entwicklung eines Porensystems und damit zur Vergrößerung der Katalysatoroberfläche. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Literatur überein (siehe zum Beispiel /49-51/). Die Vergrößerung der BET-Oberfläche durch die Reduktion ist erheblich, gleiches gilt für die Abnahme des mittleren Porenradius im Mesoporenbereich, die zeigt, daß der Anteil der kleineren Poren deutlich steigt.

Besonders groß sind die Veränderungen im Adsorptionsvermögen für CO und H_2. Für CO wird die Zahl der Adsorptionszentren pro Oberflächeneinheit um etwa einen Faktor 4 bis 5 erhöht, bei H_2 steigt die Zahl der Adsorptionsplätze um deutlich mehr als eine Zehnerpotenz.

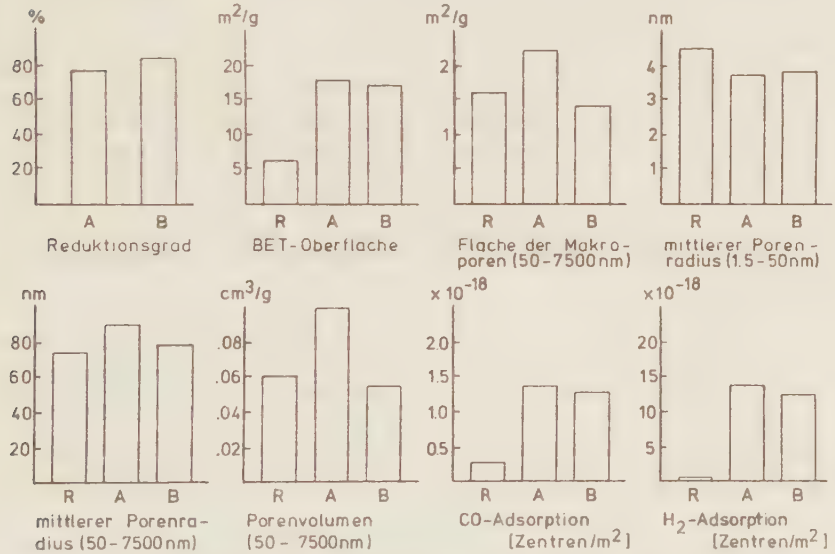


Abbildung 6.7 Eigenschaften des Rohkontaktes (R) und der reduzierten Katalysatoren der Typen A und B

Der bei höherem Druck reduzierte Kontakt weist einen höheren Reduktionsgrad auf, der sich auf die in Abbildung 6.7 dargestellten Eigenschaften des Katalysators nicht auswirkt. Die BET-Oberfläche, die Porenradienverteilung und das Adsorptionsvermögen für CO und H_2 weichen für die beiden reduzierten Kontakte nicht signifikant voneinander ab.

Dies erscheint bei den hohen erreichten Reduktionsgraden vernünftig, da die Oberfläche beider Kontakte vollständig reduziert sein sollte . Beim mit 4 bar H_2-Druck behandelten Kontakt ist die Reduktion des Katalysatorinneren wegen des höheren Reduktionsgrades weiter fortgeschritten.

6.3.3 Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase

Die Entwicklung der katalytischen Aktivität und Selektivität im Verlauf der Anfahrphase wird für die bei 2 und 4 bar reduzierten Kontakte diskutiert und untersucht, wobei auch der Einfluß einer Formierung mit einer erhöhten Heizrate (30 °C/d statt 15 °C/d) einbezogen wird.

Entwicklung der Aktivität

Die Zunahme des Umsatzes an CO mit der Temperatur, die ein Maß für die Aktivitätsentwicklung in der Anfahrphase ist, ist für die verschiedenen Katalysatortypen in Abbildung 6.8 dargestellt.

Für den Standardkatalysator (Typ A) werden Ergebnisse, die mit zwei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten erhalten wurden, behandelt.

Im folgenden wird der Aktivitätsverlauf mit der Temperatur, der für die verschiedenen Katalysatortypen vergleichbar ist, untersucht. Anschließend wird der Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen auf die Aktivität diskutiert.

Der Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur ist exponentiell. Nach der unter 6.2.5 beschriebenen Methode wurden scheinbare Aktivierungsenergien für die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit abgeschätzt. Dazu wurden jeweils aufeinander folgende Meßpunkte ausgewählt, zwischen denen die Änderungen der Partialdrücke an Reaktanden und Produkten durch den höher werdenden Umsatz nicht zu groß waren. Die so ermittelten Werte streuen um den Wert von 126 kJ/mol mit etwa $\pm$ 20 kJ/mol (vergl. Kapitel 6.2.5). Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur während der Formierung kann quantitativ auf den durch die Aktivierungsenergie bedingten Einfluß der Temperatur zurückgeführt werden.

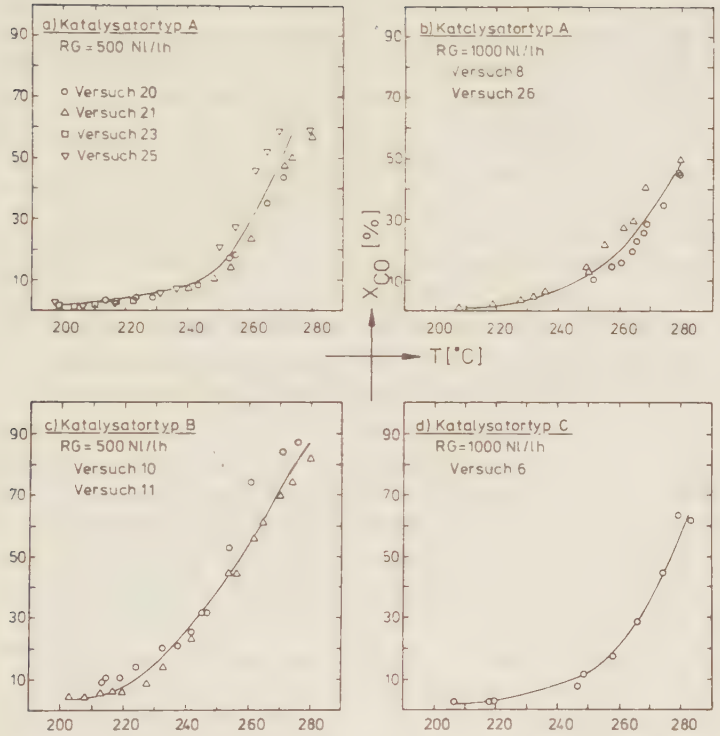


Abbildung 6.8 Entwicklung des CO-Umsatzes während der Anfahrphase (Katalysatortypen A, B, C)

Die Veränderungen der Katalysatoreigenschaften während der Anfahrphase können anhand der Untersuchungsergebnisse am Standardkatalysator verfolgt werden.

Im Makroporensystem treten während der Anfahrphase keine signifikanten Veränderungen ein. Die BET-Oberfläche nimmt ausgehend vom reduzierten Kontakt ab. Die Zunahme des mittleren Porenradius im Bereich 1.5 - 50 nm spricht für einen Verlust an kleinen Poren (vergl. Tabelle 5.9). Mögliche Erklärungen

für diese Beobachtung sind eine Abscheidung freien Kohlenstoffs in größeren Mengen, die zur Blockierung von Poren führt, oder eine teilweise Reoxidation des Kontaktes durch zum Beispiel Reaktionswasser, die den Verschluß enger Poren und eine Glättung der Oberfläche bewirkt /49, 50/. Die Abscheidung freien Kohlenstoffs ist wegen der niedrigen Temperaturen in der Anfahrphase nicht wahrscheinlich.

Die Adsorptionseigenschaften für H_2 und C_2H_4 werden während der Anfahrphase nicht wesentlich verändert. Die Zahl der Zentren pro Oberflächeneinheit für die CO-Adsorption geht etwas zurück (vergl. Tabelle 5.10). Möglicherweise kann diese Beobachtung mit der Abnahme der Eisenoberfläche, wie sie unter Synthesebedingungen wegen der Ausbildung von Carbiden /68-71/, von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffspezies neben den Carbiden /43-45/ und von graphitähnlichem Kohlenstoff /48/ zu erwarten ist, korreliert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich während der Anfahrphase zwar die BET-Oberfläche und die CO-Adsorptionsfähigkeit verändern, ein Einfluß dieser Katalysatoreigenschaften auf die Aktivitätsentwicklung jedoch nicht signifikant nachweisbar ist. Die Steigerung der Aktivität in der Anfahrphase kann der Temperaturerhöhung zugeordnet werden.

Im folgenden wird der Einfluß des Reduktionsdruckes und der Aufheizrate während der Formierung auf die Aktivität der Katalysatoren diskutiert.

Der bei 4 bar reduzierte Katalysator (Typ B) weist, wie sich aus den in Abbildung 6.8 aufgetragenen Daten ergibt, die höchste Aktivität auf. Diese Feststellung kann durch einige charakteristische Daten bestätigt werden.
Definiert man die Temperatur, bei der der CO-Umsatz bei sonst festen Betriebsbedingungen 5 % erreicht, als Anspringtemperatur, so zeigt sich, daß diese Temperatur bei Katalysator B mit etwa 210 - 215 °C gegenüber dem Standardkatalysator mit 225 bis 230 °C deutlich niedriger liegt. Ein weiterer Vergleich der Katalysatoren ist über die turn-over-frequency möglich (vergl. Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Turn-over-frequency für bei 2 bar (Typ A) und 4 bar (Typ B) H_2-Druck reduzierte Kontakte in der Anfahrphase (CO-Verbrauch)

Kat.typ	Vers.Nr.	turn-over-frequency * ca. 241 °C	ca. 270 °C	ca. 280 °C
A	21	0.007	0.04	0.05
B	11	0.02	0.06	0.07

* umgesetzte Moleküle CO/Zentrum · s

Es werden Daten auf verschiedenen Temperaturniveaus verglichen. Den Berechnungen wurden die nach Abbruch des jeweiligen Versuches gemessenen BET-Oberflächen und Zentrenzahlen für die CO-Adsorption zugrunde gelegt (vergl. Tabellen 5.9 und 5.10).

Aus den Werten der Tabelle 6.6 ergibt sich, daß der erhöhte Reduktionsdruck zu einem Kontakt mit aktiveren Zentren führt. Die durch den erhöhten H_2-Druck tiefergehende Reduktion wirkt offenbar unterstützend für die Anfangsaktivität, wobei die Eisenoberfläche gegenüber dem Standardkatalysator unverändert ist.

Eine Steigerung der Aufheizrate während des Formierens (Katalysatortyp C(2)) erbringt gegenüber dem Standardkatalysator keine signifikant veränderte Aktivität. Lediglich bei höheren Umsätzen in der Nähe von 280 °C zeigt der Katalysatortyp C(2) eine etwas höhere Aktivität, die möglicherweise auf eine Lockerung der Katalysatorstruktur als Folge der höheren Aufheizrate in der Anfahrphase und einer damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Ausbildung der carbidischen und oxidischen Phasen erfolgt vermutlich innerhalb einer kürzeren Zeitspanne. Ein Hinweis darauf ist die geringe mechanische Stabilität dieser Katalysatoren (vergl. Tabelle 5.8).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß von den untersuchten Variablen der Vorbehandlung nur ein Verändern des Reduktionsdruckes Auswirkungen auf die Aktivität zeigt.

Entwicklung der Selektivitäten in der Anfahrphase

Die Meßdaten zur Entwicklung der Selektivitäten in der Anfahrphase werden mit den in Kapitel 6.2 beschriebenen Ergebnissen zum Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung verglichen und diskutiert.

Ein Vergleich der Katalysatortypen untereinander zeigt, daß die Entwicklung der Produktverteilung bei den verschiedenen Kontakten parallel verläuft (siehe Tabelle A 1, A 4, A 6). Wegen der unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren und den meist gleichzeitig vorhandenen Abhängigkeiten der Bildung eines Produktes von Temperatur und Umsatz sind die Verläufe der Selektivitäten entlang einer Temperatur- oder Umsatzachse teilweise gegeneinander verschoben, die Absolutwerte von auftretenden Maxima (Beispiel: 1-Olefine) stimmen jedoch in der Regel innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Diskussion der Selektivitätsentwicklung wird daher exemplarisch an einem ausgewählten Versuch durchgeführt, der den gesamten Temperaturbereich (200 - 280 °C) und einen möglichst großen Bereich der Umsätze überdeckt. In Abbildung 6.9 sind die Verläufe der Selektivität mit dem CO-Umsatz für einen bei 4 bar reduzierten Kontakt dargestellt (Versuch 11). Aus Abbildung 6.8 kann die zugehörige Entwicklung des Umsatzes mit der Synthesetemperatur entnommen werden.

CO_2: Die CO_2-Selektivität steigt, wie nach Kapitel 6.2 zu erwarten, zunächst steil mit dem Umsatz an. Bei höheren Werten von X_{CO} läuft die Selektivität dann in ein Niveau von etwa 50 C-Atom-% ein. Anhand der Tabellen läßt sich verfolgen, daß das Verhältnis X_{CO}/X_{H_2} parallel zur CO_2-Selektivität ebenfalls zunächst ansteigt und dann auf einem Niveau etwas konstant bleibt. In einem großen Teil der Anfahrphase ist die Konvertierung entsprechend der Gleichgewichtslage nahezu vollständig.

CH_4: Unterhalb von 10 % CO-Umsatz streuen die Werte der Methanselektivität sehr stark. In diesem Bereich ist eine signifikante Aussage über den Verlauf nicht möglich. Mit Fortschreiten der Anfahrphase nimmt die Selektivität dann deutlich zu, Dies muß nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 auf die Erhöhung der Temperatur zurückgeführt werden.

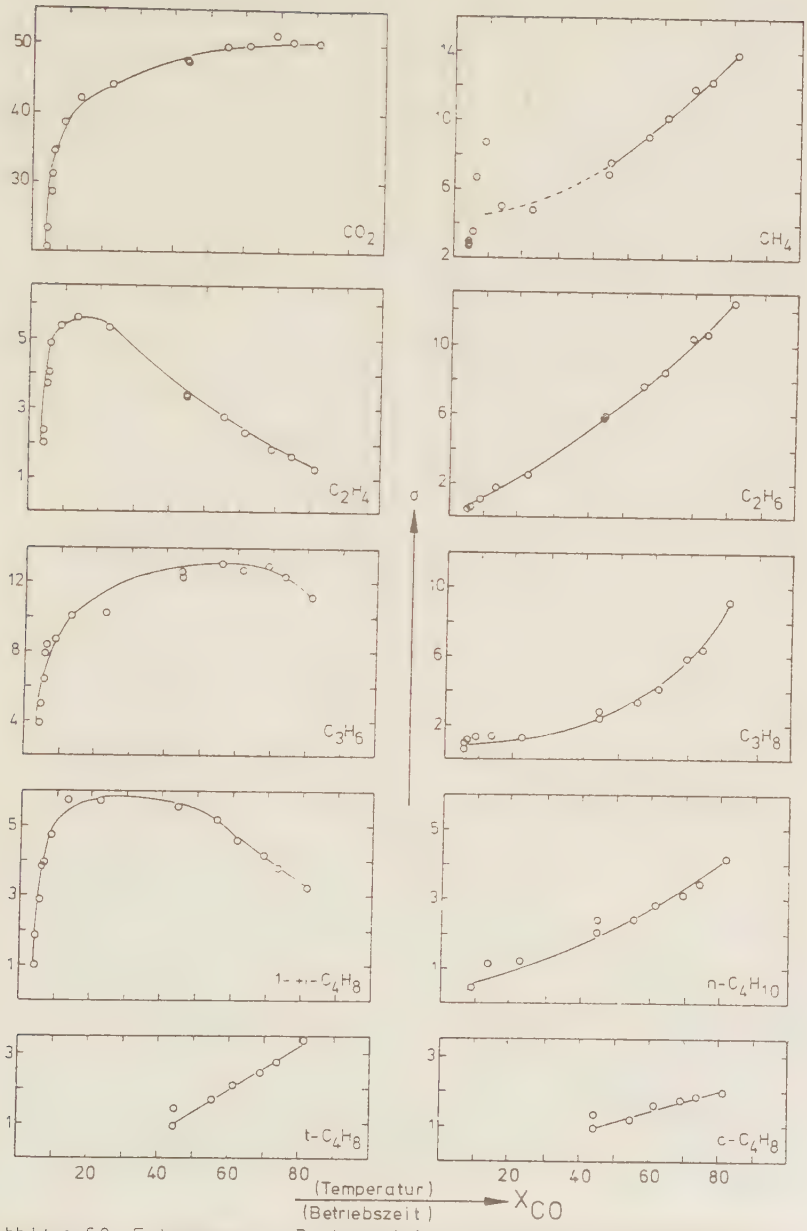


Abbildung 69 Entwicklung der Produktverteilung in der Anfahrphase (Selektivitäten S in C-Atom-% als Funktion des CO-Umsatzes)

1-Olefine: Die Selektivitäten der analysierten 1-Olefine durchlaufen alle ein Maximum. Die unterschiedliche Lage und Breite der Maxima muß durch die verschieden starken Auswirkungen von Folgereaktionen auf die 1-Olefin-Selektivitäten erklärt werden. Beim Äthylen liegt das Maximum bei niedrigen Temperaturen und Umsätzen. Außerdem ist das Maximum relativ eng. Äthylen ist offensichtlich, sobald es in größeren Mengen entsteht, wesentlich an den Folgereaktionen Hydrierung und Kettenaufbau beteiligt. Die Propenselektivität durchläuft dagegen ein erheblich breiteres Maximum mit höheren Absolutwerten. Beim 1-Buten ist das Maximum wieder enger und zu niedrigen Umsätzen und Temperaturen verschoben, da hier als zusätzliche Folgereaktion die Isomerisierung auftritt.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Wie nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 zu erwarten, nimmt die Selektivität der C_2- bis C_4-Paraffine mit der Betriebszeit deutlich zu, da sowohl der steigende Umsatz als auch die Temperatur ihre Bildung fördern.

2-Olefine: Die t- und c-Buten-Selektivitäten nehmen während der Anfahrphase wegen der hohen scheinbaren Aktivierungsenergie für ihre Bildung deutlich zu.

Neben der Entwicklung der gaschromatographisch erfaßten Produkte werden auch die Verhältnisse bei den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen untersucht. Die folgenden Feststellungen beziehen sich auf den Umsatz- und Temperaturbereich, in dem die C_1- bis C_4-Kohlenwasserstoffe quantitativ erfaßt werden können, so daß der Wert für die C_{5+}-Fraktion korrekt ermittelt wird.

Die C_{5+}-Fraktion nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab. Für die bei 2 und 4 bar reduzierten Katalysatoren sowie für den einer verkürzten Anfahrphase unterworfenen Kontakt sind in Tabelle 6.7 für jeweils eine ausgewählte Meßreihe C_{5+}-Werte sowie die Größen A und W der Schulz-Flory-Verteilung gegenübergestellt. Die Werte für W sind praktisch konstant, so daß sie nicht herangezogen werden können, um die Abnahme der C_{5+}-Fraktion zu erklären.
Es muß berücksichtigt werden, daß die Abnahme der C_{5+}-Fraktion zumindest teilweise auf den Selektivitätsgewinn des Methans bei steigender Temperatur zurückzuführen ist. Diese Zunahme des Me-

thanwertes wirkt sich auf die Berechnung von W nicht aus.

Tabelle 6.7: Auswertung der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase

Kat.typ	vers.Nr.	T °C	X_{CO} %	A	W	C_{5+}
A	25	250.5	20.83	0.465	0.458	60.93
		256	27.58	0.513	0.489	43.61
		262	45.87	0.561	0.482	44.53
		266	52.18	0.578	0.491	38.78
		270	58.82	0.673	0.468	37.39
B	11	254	44.90	0.441	0.481	58.89
		257	44.36	0.352	0.525	57.60
		262	55.52	0.500	0.478	53.66
		265	61.15	0.465	0.493	51.25
		270	69.20	0.638	0.461	45.48
		274	73.98	0.575	0.476	44.97
		280	81.39	0.614	0.478	39.40
C(2)	6	266	28.11	0.556	0.462	50.92
		274.5	44.20	0.563	0.486	42.11
		279	63.08	0.567	0.503	31.84
		283.5	61.29	0.587	0.494	34.35

Es wurde bereits erwähnt (vergl. Kapitel 6.1.1), daß zu Beginn der Anfahrphase weniger Produkte (Kohlenwasserstoff, CO_2) gebildet werden als es dem CO-Verbrauch entspricht. Der Fehlbetrag an Kohlenstoff ist jedoch nur gering, so daß neben dem Analysenfehler Kohlenstoffabscheidung, Carbidbildung und andere Effekte dafür verantwortlich sein können.

Abschließend ist festzustellen, daß der Reduktionsdruck und die Aufheizrate in der Anfahrphase keinen Einfluß auf die Selektivitätsentwicklung haben. Unterschiede in den Absolutwerten der Selektivitäten können durch den Einfluß der Betriebsbedingungen erklärt werden. Auch die Veränderung der Katalysatoreigenschaften (BET-Oberfläche, CO-Adsorptionsfähigkeit) in der Anfahrphase wirkt sich nicht sichtbar auf die Selektivitätsentwicklung aus.

6.3.4 Einfluß der Betriebszeit auf die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung unterschiedlich vorbehandelter Kontakte

Nach Abschluß der Anfahrphase werden die nicht durch Vergiftung modifizierten Kontakte einer Synthesephase bei konstanter Temperatur unterworfen.

Für die verschiedenen Kontakte wird zunächst die Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit untersucht. Daran anschließend werden die beobachteten Veränderungen im Produktspektrum diskutiert. Wie bereits bei der Darstellung der Ergebnisse erwähnt, ist es erforderlich, zwischen Effekten, die durch Umsatzverschiebungen bedingt sind, und Effekten, die aus Veränderungen der Katalysatoreigenschaften resultieren, zu unterscheiden. Die Katalysatortypen sollen bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen werden.

6.3.4.1 Untersuchung der Aktivitätsentwicklung

Wie in der Literaturübersicht gezeigt wurde (vergl. Kapitel 2.3), können unterschiedliche Faktoren zur Desaktivierung eines Fischer-Tropsch-Katalysators beitragen, wobei den folgenden Prozessen besondere Bedeutung zukommt.

- Desaktivierung durch Verschmutzung des Katalysators
- Alterung des Katalysators
- Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche

Neben der Desaktivierung sind auch Prozesse denkbar, die zu Aktivitätsgewinnen führen. Hier ist vor allem das mechanische Aufbrechen von Katalysatorpellets (zum Beispiel durch Phasenumwandlungen oder C-Abscheidung) zu nennen. Dabei kann die katalytisch wirksame Oberfläche vergrößert und wegen der kürzeren Transportwege in den zerbrochenen Pellets der Einfluß der Porendiffusion (vergl. Kapitel 6.2.6) verringert werden. Im folgenden wird die Aktivitätsentwicklung der verschiedenen Katalysatortypen diskutiert.

Die Aktivitätsentwicklung der verschiedenen Katalysatortypen wurde bereits in Kapitel 5.1.5 dargestellt. Danach sind vier aufeinander folgende Bereiche in der Entwicklung der Aktivität zu unterscheiden:

- Bereich einer allmählichen Desaktivierung
- Bereich etwa konstanter Aktivität
- Bereich einer allmählichen Aktivitätssteigerung
- Bereich einer zweiten Desaktivierung

Dieser so charakterisierte Aktivitätsverlauf trifft für den Standardkatalysator, den Katalysator mit verkürzter Anfahrphase (Typ C(2)) und den Kontakt, der keiner Anfahrprozedur unterworfen wurde (Typ C(1)) zu, wobei die Dauer der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Katalysatortypen unterschiedlich ist. Hierauf wird später noch eingegangen.

Der bei 4 bar reduzierte Kontakt bildet auch hier eine Ausnahme. Er weist zum anderen die deutlich höchste Aktivität auf, zum anderen ist seine Aktivität während der untersuchten Betriebszeit in der Synthesephase (48 h) konstant. Im gleichen Zeitraum treten bei den anderen Katalysatoren bereits Aktivitätsverluste auf. Der positive Einfluß der reduktiven Behandlung bei höherem Druck auf die Aktivität, der schon in der Anfahrphase festgestellt wurde, bleibt auch unter Synthesebedingungen erhalten.

Für den ersten Bereich der Desaktivierung nach Beginn der Synthesephase können prinzipiell eine Reihe von Faktoren verantwortlich sein, deren Bedeutung für die Aktivitätsabnahme im folgenden diskutiert wird.
Ein allmähliches Füllen der Katalysatorporen mit Wachs ist als Grund für die Aktivitätsabnahme auszuschließen. Es wurde bereits gezeigt (Kapitel 6.2.6), daß die Belegung der Katalysatoren mit Wachs nach kurzen Betriebszeiten in der Anfahrphase abgeschlossen ist.

Die Entwicklung der BET-Oberfläche ist bei den verschiedenen Katalysatortypen nicht ganz einheitlich. Während beim Standardkatalysator die BET-Oberfläche in dieser Phase leicht zunimmt, geht sie beim Katalysator, der keiner Anfahrphase unterworfen war (Typ C(1)), deutlich zurück (vergl. Tabelle 5.9). Einheitlich ist bei den verschiedenen Katalysatoren, daß das Adsorptionsvermögen pro Oberflächeneinheit für die Reaktanden und die Produkte im Bereich der ersten Desaktivierung abnimmt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche sein. Eine Abnahme der Eisenoberfläche ist zum einen durch die Ausbildung von Oberflächencarbiden möglich, zum anderen kann, vor allem wegen der relativ hohen Synthesetemperaturen von 280 bis 300 °C, eine Abscheidung freien Kohlenstoffs /80, 82/ für die Synthese aktive Zentren blockieren. Weitere Hinweise zu diesen Punkten werden bei der Untersuchung der Selektivitätsentwicklung aufgezeigt.

Die Aktivitätssteigerung in der dritten Phase der Entwicklung muß auf ein langsames Aufbrechen der Katalysatorpellets zurückgeführt werden, wobei die Oberfläche vergrößert wird. Eine Vergrößerung der Oberfläche ist sowohl aus den Daten für die BET-Oberfläche (Tabelle 5.9) als auch aus der Beobachtung des Zerfalls der Katalysatoren bei längeren Betriebszeiten zu bestätigen. Die Zunahme der Oberfläche überkompensiert offensichtlich den Einfluß der für den ersten Bereich kennzeichnenden desaktivierenden Effekte.

Aus diesen Oberlegungen ergibt sich für den Bereich 2, in dem die Aktivität etwa konstant bleibt oder wechselnde Werte ohne systematischen Gang zeigt, die Vermutung, daß hier die beschriebenen desaktivierenden und aktivitätssteigernden Effekte (Belegung von Zentren - Schaffung neuer Oberfläche) einander in etwa kompensieren.

Der bei langen Betriebszeiten bei Katalysatortyp C(1) beobachtete erneute Aktivitätsverlust ist möglicherweise auf die Ausbildung graphitischen Kohlenstoffs auf der Oberfläche zurückzuführen, der an einer weiteren Hydrierung praktisch nicht mehr teilnimmt /43-45, 48/. Weitere Hinweise darauf ergeben sich bei der Diskussion des Produktspektrums.

6.3.4.2 Entwicklung der Selektivitäten

Die Selektivitätsentwicklung in der Synthesephase (bei konstanter Temperatur) kann anhand der Tabellen A 2, A 5, A 7 und A 8 verfolgt werden. Zur Bewertung der Veränderungen mit der Synthesezeit können zum einen Punkte gleichen Umsatzes herangezogen werden, zum anderen ist es möglich, den Einfluß des Umsatzes auf die Produktverteilung mit Hilfe der in Kapi-

tel 6.2 diskutierten Abhängigkeiten der Selektivitäten vom Umsatz abzuschätzen und so weitere Daten für die Diskussion zu gewinnen.
Wie bei der Aktivitätsentwicklung ist es auch hier möglich, die Veränderungen der Selektivitäten mit der Betriebszeit für verschiedene Katalysatortypen gemeinsam zu beschreiben und zu diskutieren.

Zu Beginn werden jedoch die Selektivitätsentwicklungen des ohne Anfahrphase direkt zur Synthese eingesetzten Katalysatortyps C(1) aus den ersten Betriebsstunden und des bei 4 bar reduzierten Kontaktes untersucht. In beiden Fällen treten Abweichungen vom sonst beobachteten Verhalten auf.

Selektivitätsverhalten bei kurzen Betriebszeiten ohne vorangegangene Anfahrphase

Drastische Veränderungen in der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Synthesezeit treten trotz konstanter Aktivität bei den Kontakten auf, die keiner Anfahrphase unterworfen waren. Einige Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tabelle 6.8: Untersuchung des Olefin-/Paraffin-Verhältnisses und der Doppelbindungsisomerisierung zu Beginn der Synthesephase (Katalysatortyp C(1))

Vers.Nr.	t [h]	$C_2^=/C_2$	$C_3^=/C_3$	$C_4^=/C_4$	$1+i-/2-C_4^=$
29	1.5	0.10	0.33	0.43	0.50
	15.5	0.22	1.71	2.43	0.61
31	3.5	0.22	1.59	2.19	0.60
	6.0	0.27	2.09	2.73	0.67
	8.5	0.32	2.61	3.06	0.76
	11.0	0.36	2.91	3.29	0.84
	13.5	0.39	3.14	3.41	0.91
32	0.75	0.11	0.59	0.82	0.50
	1.5	0.16	0.93	1.33	0.51
	2.4	0.21	1.51	2.05	0.55

Unmittelbar nach Synthesebeginn ist der Anteil an hydrierten Produkten sehr hoch. Mit fortschreitender Betriebszeit geht die Paraffinselektivität zurück, während die Olefinwerte stark ansteigen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen zur H_2-Adsorption überein. Ausgehend vom reduzierten Kontakt sinkt das Adsorptionsvermögen für H_2 in den ersten Synthesestunden erheblich ab, so daß bereits nach einigen Stunden deutlich weniger adsorbierter Wasserstoff zur Hydrierung der Olefine oder des Oberflächenkomplexes zu Paraffinen verfügbar ist. Weiterhin ist zu beachten, daß metallisches Eisen als guter Hydrierkontakt bekannt ist. Nach Aussagen der Literatur /43-45, 46, 68-71/ nimmt die freie Eisenoberfläche unter Synthesebedingungen sehr schnell ab. Es bilden sich vor allem Oberflächencarbide, die, ohne die Syntheseaktivität herabzusetzen, die Hydrieraktivität des Kontaktes vermindern.

Neben dem Olefin/Paraffin-Verhältnis wird auch die Isomerenverteilung bei den C_4-Olefinen verändert. Mit fortschreitender Synthesedauer wird das 1-Olefin begünstigt (vergl. Tabelle 6.8). Die Doppelbindungsisomerisierung wird durch die Abnahme der freien Metalloberfläche ebenfalls behindert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Sekundärreaktionen Hydrierung und Isomerisierung benachteiligt werden, wenn die Eisenoberfläche abnimmt und der Kontakt sich dem stationären Syntheseverhalten annähert.

Einfluß des H_2-Druckes bei der Reduktion auf die Entwicklung der Produktverteilung

Bei dem bei 4 bar reduzierten Kontakt (Typ B) sind die Selektivitäten im Bereich der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe während der Versuchsdauer konstant. Veränderungen der Eisenoberfläche, wie sie oben beschrieben wurden, spielen offensichtlich keine Rolle, der metallische Anteil der Oberfläche entspricht demnach einem stationären Zustand.
Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen des bei 2 bar reduzierten Standardkatalysators, bei dem dieser stationäre Zustand erst später erreicht wird. Eine mögliche Erklärung hierfür bildet die hohe Aktivität des bei 4 bar reduzierten Kontaktes.

Die hohe Syntheseaktivität muß nach den neueren mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese (vergl. Literaturübersicht) mit einer hohen Aktivität für die CO-Dissoziation einhergehen, die auch wesentlich für die Ausbildung der Oberflächencarbide und -oxide ist, so daß zu vermuten ist, daß bereits am Ende der Anfahrphase dieses Katalysatortyps die stationäre Oberflächenzusammensetzung erreicht wird.

Die beobachtete Zunahme der Methanselektivität mit der Betriebszeit kann möglicherweise durch eine vermehrte Bildung von hydrierbaren Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche erklärt werden /43 - 45, 72/.

Entwicklung der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Standardkatalysator, Kontakte mit verkürzter und ohne Anfahrphase)

Im folgenden werden die erwähnten gemeinsamen Entwicklungen der Produktverteilungen, die an den genannten Katalysatortypen gemessen wurden, aufgezeigt und diskutiert.

In Abbildung 6.10 sind die vier in Kapitel 6.3.4.1 beschriebenen Phasen der Aktivitätsentwicklung (Bereich IV wurde nur bei Katalysatortyp C(1) realisiert) schematisch dargestellt. Die Abbildung enthält weiter die Veränderungen der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung. Die Auswertung der Meßdaten ergibt, daß auch bei diesen Größen eine Einteilung in vier Bereiche, die zeitlich etwa den Abschnitten der Aktivitätsentwicklung entsprechen, sinnvoll ist.

Zur Entwicklung der Zentrenzahl/m^2 (Bereiche III und IV) und der BET-Oberfläche (Bereich IV) stehen aus meßtechnischen Gründen nicht in allen Bereichen Daten zur Verfügung (vergl. Abbildung 6.10). Auf eine Teilung der Ordinaten in Abbildung 6.10 wird verzichtet, da zwar die Tendenzen bei den verschiedenen Meßreihen im allgemeinen übereinstimmen, die Absolutwerte jedoch zum Teil voneinander abweichen.

Bereich I, abnehmende Aktivität: Der Katalysator ist im Bereich I gekennzeichnet durch mechanisch stabile Pellets, eine Abnahme der BET-Oberfläche und des Adsorptionsvermögens für Reaktanden und Produkte (bezogen auf eine Oberflächeneinheit).

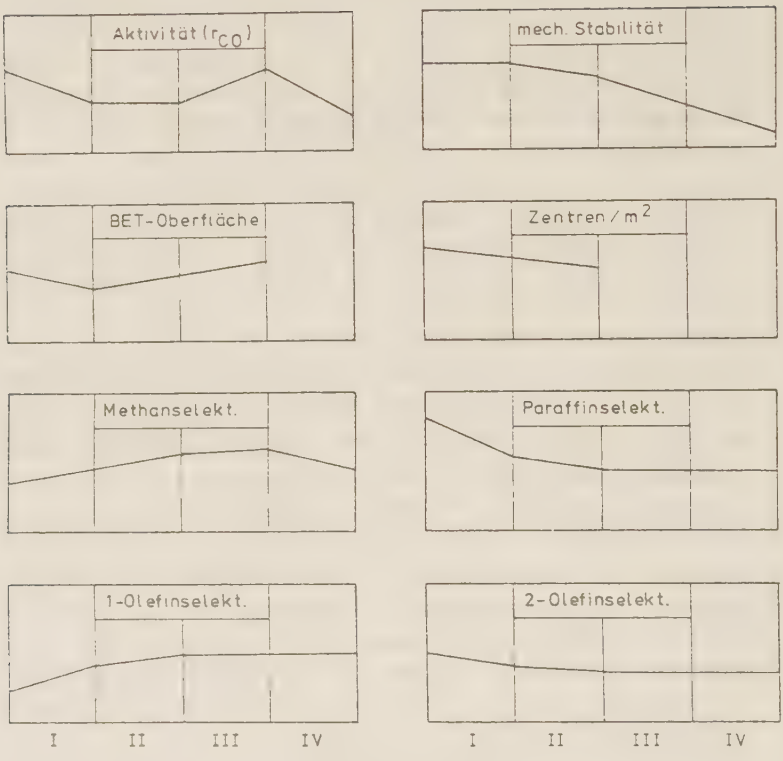


Abbildung 6.10 Entwicklung der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Katalysatortypen A,C(1),C(2)), schematische Darstellung

Die Methanselektivitäten steigen mit der Betriebszeit in Bereich I an. Eine Erklärung hierfür wurde bereits bei der Besprechung des Katalysatortyps B gegeben; mit wachsender Synthesedauer nimmt der Anteil an hydrierbaren Kohlenstoffspezies auf dem Kontakt zu /43-45, 72/.

Weiter ist zu beobachten, daß die Paraffinselektivitäten sinken, während die Werte für die 1-Olefine steigen. Hier setzt sich die für den Katalysatortyp C(1) in den ersten Synthese-

stunden beschriebene Entwicklung fort, wobei die Veränderung der Werte im Bereich I erheblich langsamer verläuft. Offenbar hat die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (vor allem der Anteil an freiem Fe) noch keinen stationären Zustand erreicht, die Hydrieraktivität ist noch zeitabhängig. Der gleiche Einfluß zeigt sich bei den 2-Olefinen. Auch die Isomerisierungsaktivität geht zurück, der Anteil der 2-Olefine nimmt mit der Betriebszeit ab.

Bereich II, etwa gleichbleibende Aktivität (zum Teil starke Streuung der Werte): In diesem Bereich nimmt die Stabilität der Katalysatorpellets langsam ab, dies äußert sich unter anderem in einer Steigerung der BET-Oberfläche. Die Zahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit nimmt ab.
Die Entwicklung der Produktverteilung entspricht der in Bereich I. Die Zunahme der 1-Olefine und die Abnahme der Paraffine und 2-Olefine verlangsamt sich jedoch, in einigen Fällen werden bereits etwa konstante Werte erreicht. Der Katalysator nähert sich weiter einer stationären Zusammensetzung der Oberfläche.

Bereich III, Ansteigen der Aktivität: In diesem Bereich tritt ein allmählicher Zerfall der Katalysatorpellets ein, durch den die zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird. Bezüglich der Zentrenzahl sind in Bereich III und IV keine Aussagen möglich, da die zerfallenen Katalysatoren nicht vermessen werden konnten. Da in diesem Bereich die Selektivitäten der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe abgesehen von umsatzbedingten Veränderungen weitgehend konstant bleiben, ist jedoch anzunehmen. daß in der Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche ein stationärer Zustand erreicht ist.
Die Methanselektivität nimmt auch in diesem Bereich zu, da vermutlich der Anteil an hydrierbaren Kohlenstoffspezies weiter ansteigt.

Bereich IV, Desaktivierung: In diesem Bereich ist der Katalysator weitgehend zerfallen. Weitere Daten zur Charakterisierung des Kontaktes stehen nicht zur Verfügung.
Die C_2- bis C_4-Fraktion bleibt wie in Bereich III unverändert.

Auffallend ist, daß die Methanselektivität abnimmt. Eine Möglichkeit zur Erklärung bieten Untersuchungen, die zeigten, daß mit fortschreitender Zeit vermehrt graphitischer Kohlenstoff auftreten kann, der nur schwer zu hydrieren ist /43-45, 48/. Unter der Annahme, daß Methan entsprechend dem Reaktionsschema (Abbildung 2.3) teilweise über Oberflächenkohlenstoffspezies gebildet wird, sollte die Methanselektivität bei Zunahme des Anteils an graphitischem Kohlenstoff abnehmen. Ein Hinweis darauf ist auch die Abnahme der Aktivität, da der reaktionsträge graphitische Kohlenstoff die stationäre chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch physikalisches Blockieren von Zentren verändert.

Für die Entwicklung des C_{5+}-Anteils und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit läßt sich aus den Meßdaten keine signifikante Aussage treffen.

6.3.4.3 Vergleich der Katalysatortypen

Abschließend läßt sich der Einfluß der Bedingungen der Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalasatoren in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die Reduktion bei erhöhtem Wasserstoffdruck führt zu einem Katalysator höherer Aktivität. Diese Aktivität bleibt über die Anfahrphase hinaus erhalten. Der Katalysator zeichnet sich weiter dadurch aus, daß er im Gegensatz zu den anderen Katalysatortypen unter Synthesebedingungen im untersuchten Bereich der Betriebsbedingungen nicht desaktivierte.
- Die Aktivität und die Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit hängt nicht von der Aufheizrate während der Formierung oder der Durchführung der Formierung ab. Nur die Dauer der verschiedenen oben beschriebenen Phasen der Aktivitätsentwicklung wird durch die Bedingungen der Anfahrphase oder durch einen Verzicht auf die Formierung geändert. Diese Feststellung hängt mit dem nächsten Punkt zusammen.
- Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren hängt wesentlich von der Durchführung der Anfahrphase ab. Ein Verzicht auf die Anfahrprozedur oder eine beschleunigte Aufheizrate führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatoren verglichen mit dem Standardkontakt.

- Die Selektivitäten im Bereich der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe laufen unter Synthesebedingungen (konstante Temperatur) bei allen benutzten giftfreien Katalysatortypen in stationäre Werte ein. Unterschiede in den einzelnen Selektivitäten sind ausschließlich auf abweichende Umsätze und Temperaturen zwischen den verschiedenen Meßreihen zurückzuführen.
- Bei dem bei 4 bar reduzierten Kontakt wird dieser stationäre Zustand bereits am Ende der Anfahrphase erreicht, während sich bei den übrigen Katalysatoren erst im Verlauf der Synthesephase stationäre Werte einstellen.

Abgesehen von den Vorbehandlungsbedingungen ist auch die Fahrweise des Katalysators in der Synthesephase von Bedeutung für seine Aktivität und Stabilität. Stark wechselnde Betriebsbedingungen führen beim Standardkatalysator zu einem frühzeitigen Zerfall der Katalysatorpellets, der mit einer Desaktivierung verbunden ist.

6.4 Synthese an vergifteten Katalysatoren

Durch einen Vergleich der Syntheseergebnisse und der Katalysatoreigenschaften zwischen Standardkatalysator und vergiftetem Kontakt werden die Auswirkungen der Vergiftung mit Chlor auf diese Größen aufgezeigt und diskutiert.
Weiterhin wird die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität eines vergifteten Kontaktes von der Betriebszeit diskutiert.
Die beim Vergleich von giftfreien und vergifteten Kontakten (Katalysatoreigenschaften, Syntheseergebnisse) und bei der Untersuchung der Entwicklung des Syntheseverhaltens mit der Betriebszeit erhaltenen Erkenntnisse werden genutzt, um die mögliche Wirkungsweise des Chlors als Katalysatorgift zu diskutieren.

6.4.1 Vergleich mit dem Standardkatalysator

In den Vergleich werden die Auswirkungen der Vergiftung auf die Reduktion und die sich dabei einstellenden Katalysatoreigenschaften auf die Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase und auf die unter Synthesebedingungen erhaltenen Produktverteilungen einbezogen.

6.4.1.1 Vergleich der Ergebnisse der Reduktion

Die Reduktionsgrade sowie die nach der Reaktion festgestellten physikalischen und die Adsorptionseigenschaften des Standardkatalysators und des mit Chloroform zu Beginn der Reduktion behandelten Kontaktes sind in Abbildung 6.11 gegenübergestellt.

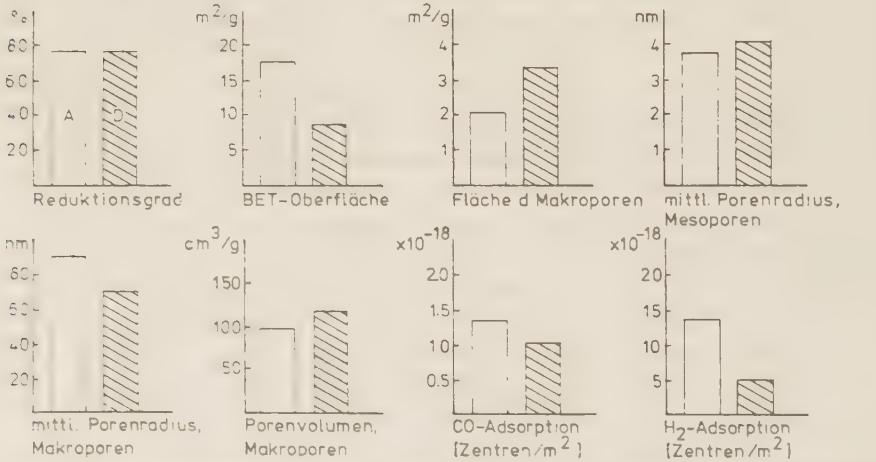


Abbildung 6.11 Eigenschaften giftfreier (Typ A) und vergifteter (Typ D) reduzierter Kontakte

Während die ermittelten Reduktionsgrade für beide Katalysatoren übereinstimmen, weisen die Katalysatoreigenschaften erhebliche Unterschiede auf.

Die BET-Oberfläche des vergifteten Kontaktes ist erheblich kleiner als die des Standardkatalysators, sie liegt nur wenig über der des reduzierten Kontaktes. Möglicherweise zeigt Chlor eine ähnliche Wirkung auf die Beschaffenheit der Oberfläche

wie sie für Sauerstoff beschrieben ist /49, 50/. Danach glättet eine Oxidschicht die Oberfläche und verschließt die engen Poren. Entsprechendes ist bei dem vergifteten Kontakt zu beobachten. Etwa 40 % der Oberfläche liegt im Bereich der Makroporen. Der mittlere Porenradius für den Mesoporenbereich ist beim vergifteten Katalysator höher als beim Standardkontakt, der Anteil der engen Poren wird durch die Vergiftung vermindert.

Die Vergiftung beeinflußt auch die Adsorption von CO und H_2. Die Zahl der Adsorptionszentren pro Flächeneinheit für CO wird gegenüber dem Standardkatalysator etwas verringert. Die Zahl der Zentren pro Flächeneinheit für die H_2-Adsorption wird um mehr als die Hälfte gesenkt. Die Adsorption des Äthylens wird durch die Vergiftung nicht wesentlich beeinflußt.

Sowohl die Verminderung der Oberfläche als auch die Herabsetzung des Adsorptionsvermögens für die Reaktanden können Beiträge zur Aktivitätsminderung liefern. Die Verschiebung des Verhältnisses der CO-Adsorptionsplätze zu den H_2-Adsorptionsplätzen ist ein Ansatzpunkt zur Erklärung der später dokumentierten Begünstigung der Olefinbildung bei vergifteten Kontakten. Die Oberflächenbelegung sagt jedoch nichts über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens aus, über die keine Meßergebnisse vorliegen.

6.4.1.2 Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase

Die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung in der Anfahrphase der zu Beginn der Reduktion mit Chloroform behandelten Kontakte wird mit der Entwicklung beim Standardkatalysator verglichen.

Die vergifteten Katalysatoren weisen erheblich geringere Aktivität auf. Dies wird anhand der in Tabelle 6.9 dargestellten Daten näher erläutert.
Der vergiftete Kontakt springt erst bei erheblich höheren Temperaturen an. Wie die weiteren angegebenen Daten zeigen, ist die geringere Aktivität nicht nur auf die beim vergifteten Kontakt kleinere BET-Oberfläche (vergl. Tabelle 5.9) und die

Tabelle 6.9: Aktivitätsvergleich zwischen Standard- und vergiftetem Katalysator

		Standardkontakt (Versuch 21)	vergifteter Kontakt (Versuch 37)
Anspringtemperatur (X_{CO}= 5 %, RG= 500 Nl/lh		225 - 230 °C	260 - 275 °C
turn-over-frequency (bezogen auf die CO-Adsorptions-zentren)	250 °C	0.010	0.007
	260 °C	0.022	0.009
	271 °C	0.044	0.014
	280 °C	0.053	0.023
E_a [kJ/mol] (Temperaturbereich 250 - 280 °C)		136.2	94.5

geringere Zahl der Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit für CO und H_2 (vergl. Tabelle 5.10) zurückzuführen. Darüber hinaus sind auch die Umschlagszahlen (turn-over-frequencies) der einzelnen Zentren beim vergifteten Kontakt deutlich kleiner. Außerdem ist der Aktivitätsgewinn durch eine Temperatursteigerung beim Standardkatalysator wegen der größeren scheinbaren Aktivierungsenergie höher.
Die niedrigeren Umschlagszahlen und die niedrigere Aktivierungsenergie zeigen, daß die desaktivierende Wirkung des Chlors nicht nur auf einer physikalischen Blockierung aktiver Zentren beruhen kann, Vor allem der deutliche Wechsel in der Aktivierungsenergie kann als Hinweis auf eine möglicherweise auftretende Veränderung im mechanistischen Ablauf der Synthese gewertet werden. Dieser Aspekt wird bei der abschließenden Diskussion der Wirkungsweise der Vergiftung (Kapitel 6.4.3) noch einmal aufgegriffen.

Zur Diskussion der Produktverteilung in der Anfahrphase werden nur Meßpunkte mit CO-Umsätzen größer 4 % berücksichtigt, da sonst der Einfluß des Meßfehlers zu groß wird.
Die Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes in der Anfahrphase ist exemplarisch in Abbildung 6.12 dargestellt. Ein Vergleich zu den Ergebnissen eines giftfreien Katalysators ist anhand der Abbildung 6.9 möglich. In Ab-

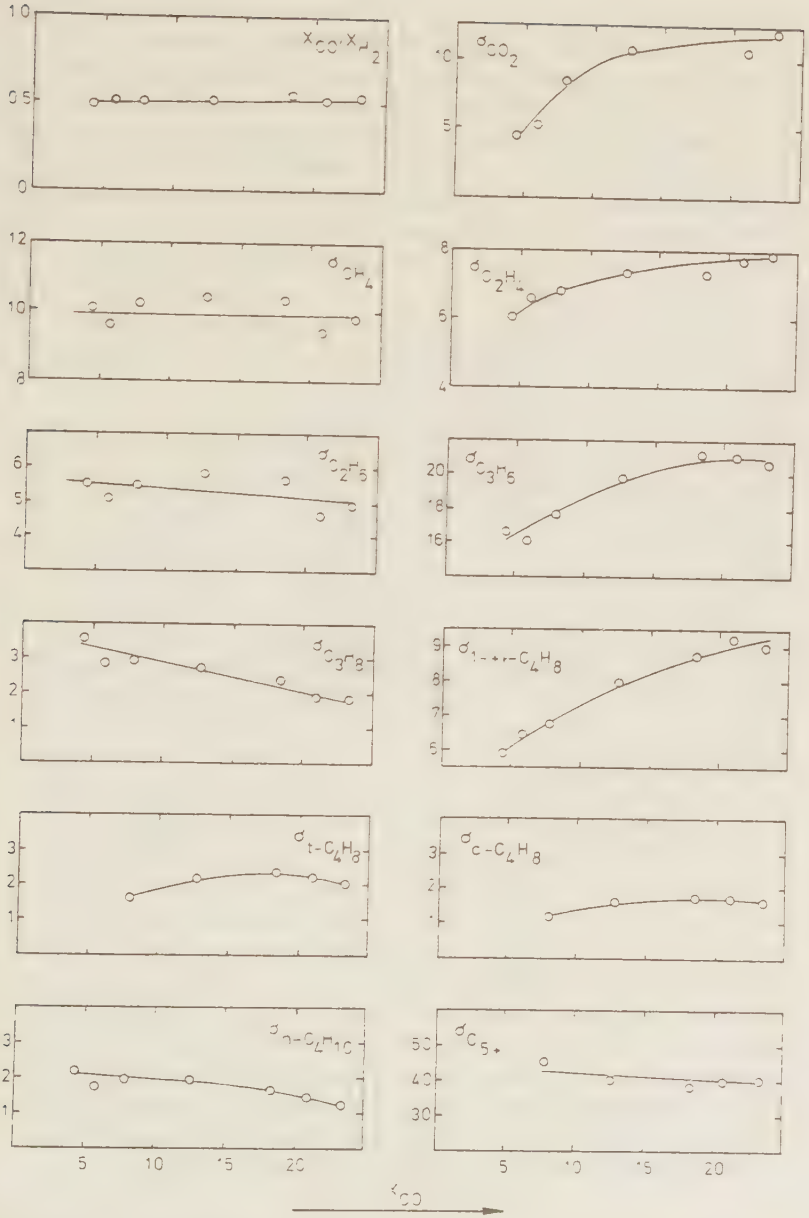


Abbildung 5.12 Entwicklung der Produktverteilung an der Anfahrphase ungetemperter Kontakte (Versuch 14)

bildung 6.12 ist zu berücksichtigen, daß sich mit dem CO-Umsatz auch die Temperatur und die Betriebszeit ändern.
Im folgenden werden die Entwicklungen der verschiedenen Selektivitäten beim Standardkatalysator und beim vergifteten Kontakt während der Formierung vergleichend diskutiert.
Die Werte für die CO_2-Selektivität steigen im Verlauf der Anfahrphase langsam an, sie bleiben aber erheblich niedriger als bei den giftfreien Katalysatoren. Das Verbrauchsverhältnis CO/H_2 liegt nahe bei 0.5, die Werte nehmen ebenfalls leicht zu. Beide Beobachtungen weisen auf eine weitgehende Unterdrükkung der CO-Konvertierung hin, die beim Standardkatalysator am Ende der Anfahrphase bereits nahezu Gleichgewichtswerte erreicht.
Auch die Entwicklung der Werte für das Olefin/Paraffin-Verhältnis und die Isomerenverteilung weicht von entsprechenden Werten beim Standardkatalysator ab. Während dort der steigende Umsatz und die steigende Temperatur in der Formierungsphase den Ablauf der Folgereaktionen (Hydrierung, Isomerisierung) begünstigen und dadurch die Selektivitäten für die 1-Olefine abnehmen und die Werte für die Paraffine und die 2-Olefine ständig zunehmen, sind die Effekte beim vergifteten Katalysator während der Anfahrphase entgegengesetzt. Hier nehmen die Selektivitäten für die 1-Olefine ständig zu, die Paraffinbildung geht zurück und die Werte für die 2-Olefine werden nur geringfügig verändert.
Diese Entwicklung weist Parallelen zum Verhalten eines reduzierten Katalysators auf, der ohne Formierung zur Synthese eingesetzt wird. Auch dort wird (in den ersten 20 Stunden der Synthese, vergl. Tabelle 6.8) wie beim vergifteten Kontakt der Ablauf der Folgereaktionen mit fortschreitender Betriebszeit zurückgedrängt. Diese Beobachtung konnte dort mit der Abnahme der freien Eisenoberfläche korreliert werden. Die Parallelität der Effekte führt zur Vermutung, daß beim vergifteten Kontakt die Eisenoberfläche bis zum Ende der Anfahrphase noch stark abnimmt. Bei giftfreien Kontakten ist dieser Prozeß am Ende der Formierung weitgehend abgeschlossen, so daß die Temperatur und der Umsatz die Entwicklung der Produktverteilung bestimmen.

Die vermutete Abnahme der Eisenoberfläche wird durch die Chemisorptionsmessungen bestätigt. Die Zahl der Adsorptionszentren pro Oberflächeneinheit für CO, H_2 und C_2H_4 nimmt bei den vergifteten Kontakten über die gesamte Anfahrphase ab.
Eine mögliche Erklärung hierfür kann die Unterdrückung der CO-Dissoziation durch die Vergiftung sein /85, 89, 105/. Es ist vorstellbar, daß die Eisenoberfläche in der Anfahrphase des vergifteten Kontaktes dadurch langsamer mit Kohlenstoff (carbidisch, graphitisch /43 - 45, 48, 68 - 71/) belegt wird als beim Standardkatalysator.

Ein weiterer Unterschied im Syntheseverhalten des Standardkatalysators und des mit Chloroform vergifteten Kontaktes ergibt sich bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase.
Während beim Standardkatalysator die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Verlauf der Anfahrphase praktisch konstant bleibt und die C_{5+}-Fraktion wegen der steigenden Methanwerte abnimmt, nimmt beim vergifteten Kontakt die Wachstumswahrscheinlichkeit langsam zu (vergl. Tabelle 6.10). Ein signifikanter Einfluß auf die C_{5+}-Fraktion ist in diesem Bereich allerdings nicht feststellbar. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Methanbildung nicht wie beim giftfreien Kontakt mit der Temperatur ansteigt, sondern etwa konstant bleibt.

Tabelle 6.10: Wachstumsparameter der Schulz-Flory-Verteilung (Anfahrphase, vergiftete Katalysatoren)

Vers.Nr.	T [°C]	X_{CO} [%]	A	W
14	281	7.86	0.918	0.421
	290	12.70	0.788	0.456
	300	18.30	0.806	0.460
	310	20.99	0.691	0.479
	315	23.29	0.735	0.467
37	260	4.94	0.734	0.444
	266	6.48	0.686	0.447
	270	7.36	0.567	0.472
	275	9.01	0.534	0.486
	281	11.64	0.519	0.493

Betrachtet man die Bildung des Methans als ein Maß für die Menge der nach Ponec et al. /40-42/ für den Kettenstart erforderlichen C_1-Oberflächenspezies, so ergibt sich daraus, daß beim vergifteten Katalysator eine Steigerung der Temperatur den Kettenstart (Bildung der C_1-Einheit) weniger stark fördert als das Kettenwachstum (W steigt). Dagegen sollte nach dieser Vorstellung beim Standardkontakt die C_1-Spezies durch höhere Temperaturen begünstigt sein, da hier die Methanselektivität mit der Temperatur deutlich zunimmt.

6.4.1.3 Vergleich der Syntheseergebnisse des Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes in der Synthesephase

Die Auswirkungen der Vergiftung auf die Produktverteilung werden durch Vergleich jeweils eines ausgewählten Meßpunktes eines Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes verdeutlicht. Es werden Punkte gleichen CO-Umsatzes benutzt. In Abbildung 6.13 sind die Betriebsbedingungen und die Syntheseergebnisse der ausgewählten Meßpunkte gegenübergestellt.
Wie in der Anfahrphase ist festzustellen, daß die Konvertierung durch das Katalysatorgift behindert wird. Bei dem vergifteten Kontakt ist das Verbrauchsverhältnis CO/H_2 deutlich kleiner als 1, außerdem ist die CO_2-Selektivität niedriger als beim Standardkatalysator.

Die Stöchiometrie der Synthese läßt eine maximale Selektivität von 50 % für die CO_2-Bildung zu, die beim Standardkatalysator erreicht wird. Über die Stöchiometrie kann aus dem Verbrauch an CO und der Bildung von CO_2 die Menge an Reaktionswasser abgeschätzt werden:

$$\dot{n}_{H_2O} = \Delta\dot{n}_{CO} - 2\,\dot{n}_{CO_2}$$

Für eine CO_2-Selektivität von etwa 50 % folgt dann, daß die gebildete Wassermenge gleich null ist. Weiter ergibt sich damit, daß die Konvertierung dann nahe dem Gleichgewicht ist, da unter den Synthesebedingungen das Gleichgewicht weit auf der Seite des CO_2 liegt. Beim vergifteten Kontakt ist unter Verwendung der oben genannten Gleichung eine Abschätzung der Wassermenge möglich. In Tabelle 6.11 sind die Partialdrücke für CO,

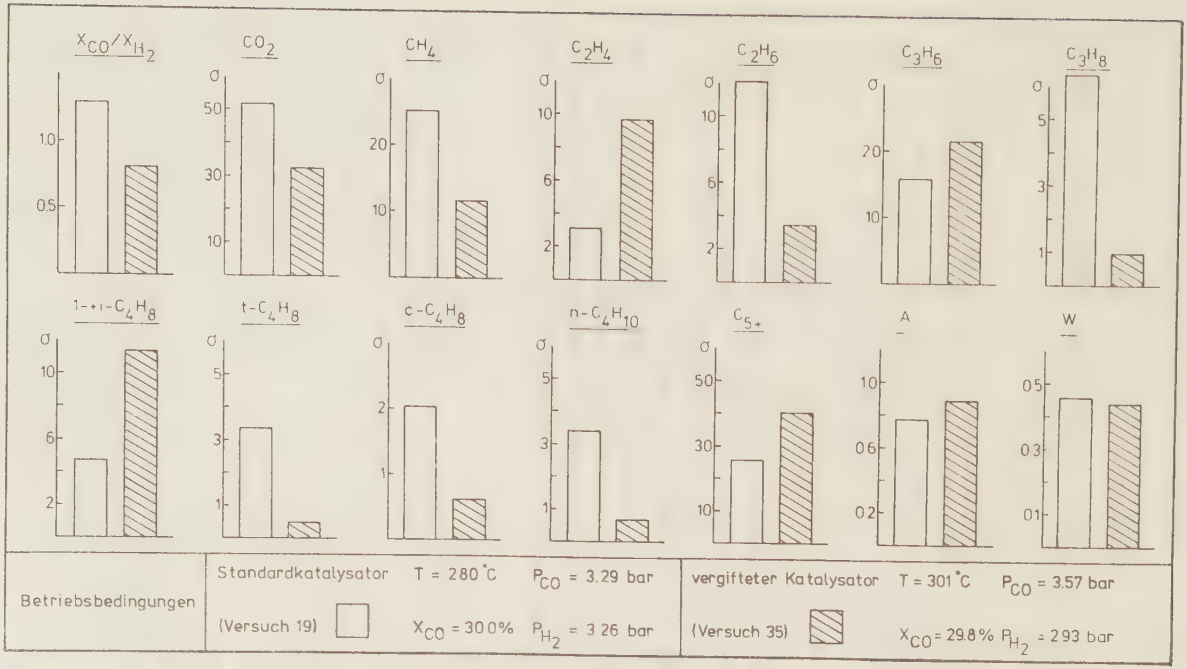


Abbildung 6.13 Einfluß der Vergiftung auf die Produktverteilung. Vergleich zwischen Standardkatalysator und einem vergifteten Kontakt (Selektivitäten in C-Atom-%, bei Kohlenwasserstoffen bezogen auf den CO-Umsatz zu KW.)

H_2, CO_2 und H_2O sowie die Gleichgewichtsdaten der in Abbildung 6.13 dargestellten Meßpunkte zusammengestellt.

Tabelle 6.11: Daten zum Konvertierungsgleichgewicht (Partialdrücke in bar, Meßpunkte aus Abbildung 6.13)

	T [°C]	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{H_2O}	K_P	$\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$
Standardkat.	280	3.29	3.26	0.724	0.013*	57	-
verg. Kat.	301	3.57	2.93	0.479	0.673**	42	0.57

* berechnet aus P_{CO}, P_{H_2}, P_{CO_2} und K_P

** berechnet nach $\dot{n}_{H_2O} = \Delta\dot{n}_{CO} - 2\,\dot{n}_{CO_2}$

Es ergibt sich, daß beim vergifteten Kontakt die Konvertierung noch erheblich vom Gleichgewichtswert abweicht, beim Standardkatalysator folgt aus der hohen CO_2-Selektivität, daß der Gleichgewichtswert erreicht wird.
Die Methanbildung wird durch die Vergiftung erheblich beeinträchtigt. Wie schon erwähnt, kann der Grund hierfür in einer Unterdrückung der dissoziativen CO-Adsorption durch die Vergiftung zu suchen sein, durch die die C_1-Oberflächenspezies nach Ponec gebildet wird.

Die Selektivitäten der Paraffine sind beim vergifteten Kontakt erheblich kleiner als beim Standardkatalysator, die Bildung der 1-Olefine wird dagegen stark begünstigt. Nach dem Reaktionsschema (Abbildung 2.3), das durch die Untersuchung der Umsatzabhängigkeit der Produktverteilung bestätigt wurde, werden die Paraffine zumindest teilweise als Folgeprodukte aus den Olefinen durch Hydrierung gebildet. Die Hydrierung kann aus zwei Gründen am vergifteten Kontakt unterdrückt werden:

- Die Readsorption der Olefine wird erschwert, die Hydrierung an der Katalysatoroberfläche wird dann zurückgedrängt.
- Die Adsorption von H_2 wird erschwert, so daß die Hydrierung der Olefine behindert wird.

Die Adsorptionsmessungen deuten darauf hin, daß die verminderte H_2-Adsorption der Grund ist. Bei der Adsorption des Äthylens zeigt sich kein Unterschied zwischen dem giftfreien und dem vergifteten Kontakt.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Produktverteilungen ergibt sich bei der Isomerenverteilung der C_4-Olefine. Die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zeigen, daß die 2-Butene teilweise durch Isomerisierung des 1-Butens entstehen. Obwohl beim vergifteten Kontakt höhere 1-Buten-Konzentrationen erreicht werden als beim Standardkatalysator, wird die Folgereaktion der Isomerisierung stark beeinträchtigt, so daß nur geringe Konzentrationen an c- und t-Buten auftreten. Weiter fällt auf, daß beim vergifteten Kontakt das c-Isomer begünstigt wird. In Tabelle 6.12 werden die gemessenen Verhältnisse von 1+i-/2-Buten und t-/c-Buten mit den Gleichgewichtswerten verglichen. Auch diese Daten zeigen deutlich, daß die Doppelbindungsverschiebung am vergifteten Kontakt erheblich behindert ist. Ausgehend vom c-Buten ist auch die Bildung des t-Butens durch Isomerisierung verringert. Beide Effekte zeigen, daß die Isomerisierungsaktivität des Kontaktes durch die Vergiftung herabgesetzt wird. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine verringerte adsorptive Wechselwirkung der Olefine mit dem Katalysator sein /19/.

Tabelle 6.12: Gleichgewichtswerte und gemessene Daten für die C_4-Olefin-Isomerenverteilung (Daten aus Abbildung 6.13)

	gemessen		Gleichgewicht	
	$1+i-/2-C_4^=$	$t-/c-C_4^=$	$1+i-/2-C_4^=$	$t-/c-C_4^=$
Standardkatalysator	0.9	1.6	1.74	1.71
vergifteter Katalysator	10.1	0.8	1.68	1.67

Bei den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ist festzustellen, daß trotz der höheren Temperatur beim vergifteten Kontakt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nicht wesentlich verändert wird, die C_{5+}-Fraktion weist sogar höhere Werte auf als beim Standardkatalysator. Die Ergebnisse werden durch die weiteren Meßreihen bestätigt (vergl. Tabellen A 2, A 3, A 10).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Folgereaktionen Konvertierung, Hydrierung, Isomerisierung durch eine Vergiftung des Katalysators beeinträchtigt werden, die Kettenverlängerung wird dagegen nicht benachteiligt, die Ergebnisse deuten sogar auf eine leichte Begünstigung der höhersiedenden Produkte hin. Die beobachteten Verschiebungen in der Produktverteilung können nicht auf die beim vergifteten Kontakt höhere Syntesetemperatur zurückgeführt werden. Sowohl die Erhöhung des Verhältnisses Olefin Paraffin als auch die Unterdrückung der Isomerisierung und der Methanbildung bei den vergifteten Kontakten stehen im Gegensatz zu dem in Kapitel 6.2.5 diskutierten Einfluß der Temperatur auf die Produktverteilung. Diese Aussagen werden unter 6.4.3 genutzt, um die Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift zu diskutieren.

6.4.2 Entwicklung der Aktivität und Selektivität vergifteter Kontakte nach abgeschlossener Formierung

Die Ergebnisse der vor der Reduktion und der während der Synthese mit Chloroform beaufschlagten Katalysatoren werden gemeinsam diskutiert, da die Entwicklung der Daten Übereinstimmungen aufweist.
Der Diskussion der Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung werden Daten, die bei konstanten Betriebsbedingungen (T, RG) gewonnen wurden, zugrunde gelegt.

Entwicklung der Aktivität

Die Aktivität der vergifteten Kontakte nimmt mit der Betriebszeit zunächst zu. Dies ist vor allem bei höheren Temperaturen der Fall ($T > 300$ °C). Bei langen Betriebszeiten sind auch Desaktivierungserscheinungen zu beobachten.
Die Untersuchungsergebnisse der Katalysatoren bieten Ansatzmöglichkeiten zur Erklärung des Aktivitätsgewinnes.

Die BET-Oberfläche nimmt mit steigender Betriebszeit deutlich zu. Die zusätzliche Oberfläche kann zum Aktivitätsgewinn beitragen. Die Vergrößerung der Oberfläche kann aus verschiedenen Prozessen resultieren:

- Die fortgesetzte Ausbildung carbidischer und oxidischer Phasen kann durch eine mechanische Belastung der Katalysatorpellets zur Ausbildung neuer Oberfläche beitragen.

- Die bereits diskutierte mögliche Glättung der Oberfläche durch die Belegung mit Chloriden (vergl. Kapitel 6.4.1.1) kann im Verlauf der Synthese an Wirkung verlieren, da ein Abbau des Chloridgehaltes des Katalysators mit der Betriebszeit wahrscheinlich ist. Die Betriebsbedingungen lassen sowohl eine Umsetzung der Chloride mit Wasserstoff zu HCl zu /93 - 96/ als auch einen Verlust an Chlorid durch Austragung und thermische Zersetzung von $FeCl_3$ /99/. Die bei längeren Versuchsdauern beobachtete Desaktivierung kann möglicherweise auf die Bildung graphitischen Kohlenstoffs zurückzuführen sein. Diese Vermutung kann durch die Untersuchungsergebnisse jedoch nicht belegt werden.

Das Adsorptionsvermögen für CO und vor allem für H_2 pro Oberflächeneinheit nimmt mit der Betriebszeit zu. Dieser Effekt kann auf den Abbau der Giftmenge mit fortschreitender Zeit zurückgeführt werden. Vorher mit Chlorid belegte Adsorptionszentren werden wieder für die Adsorption der Reaktanden verfügbar.

Die Aktivitätssteigerung wird durch hohe Temperaturen und hohe Wasserstoffpartialdrücke beschleunigt (siehe Versuch 35, Änderung des H_2-Druckes). Die Abhängigkeit vom H_2-Druck stimmt mit der von Davis /93 - 96/ beschriebenen Entfernung des Chlorides durch das Gleichgewicht

$$FeCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Fe + 2\,HCl$$

überein.

Entwicklung der Selektivität

Im folgenden wird untersucht, ob die Veränderungen der Produktverteilung mit steigender Betriebszeit auf den durch die wachsende Aktivität steigenden Umsatz oder einen Wandel im Selektivitätsverhalten des Kontaktes zurückzuführen sind. Hierzu stehen die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zum Einfluß des Umsatzes auf die Produktverteilung zur Verfügung. Außerdem wurde in einem Fall der Durchsatz gegen Ende des Versuches erhöht, um die Umsatzsteigerung, die aus dem Aktivitätsgewinn resultiert, auszugleichen, so daß Werte zur Produktverteilung bei gleichem Umsatz aus verschiedenen Zeiten der Synthesepha-

se zur Beurteilung der Entwicklung herangezogen werden können. In Tabelle 6.13 sind einige ausgewählte Werte dieser Messungen gegenübergestellt:

Tabelle 6.13: Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes mit der Betriebszeit (Versuch 14), X_{CO}= 25.7 %, T= 316 °C

t (h)	r_{CO}*	CO_2**	$C_2^=/C_2$	$C_3^=/C_3$	$C_4^=/C_4$	1+i-B-$C_4^=$	t- + c-$C_4^=$
211	1.45×10^{-3}	15.66	2.5	20.0	17.4	5.3	4.0
238	3.05×10^{-3}	16.71	3.0	24.3	19.6	8.9	3.9

* mol/g_{Kat}·h

** Selektivität in C-Atom-%

Die beobachtete Steigerung der CO_2-Selektivität und der Paraffinselektivitäten im Bereich der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe (vergl. Tabelle A 10) können durch den Einfluß des steigenden Umsatzes erklärt werden. Es ist allerdings festzustellen, daß die Auswirkungen des Umsatzes weniger stark ausgeprägt sind als es nach den Aussagen in Kapitel 6.2 zu erwarten war.
Auch die Daten der Tabelle 6.13 zeigen, daß der Aktivitätsgewinn keine Auswirkungen auf die CO_2-Selektivität sowie die Produktverteilung bei den C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffen hat. Obwohl die Aktivität um etwa einen Faktor 2 gesteigert wurde (vergl. Werte für r_{CO}), sind bei gleichem Umsatz die Abweichungen der jeweiligen angegebenen Wertepaare nicht signifikant, sie liegen innerhalb des Meßfehlers.
Führt man den Aktivitätsgewinn auf den Verlust von Chlor als Katalysatorgift mit der Betriebszeit zurück, so kann aus dieser Beobachtungen erwartet werden, daß die Chlormenge weiter vermindert werden kann, ohne daß der Einfluß der Vergiftung auf die Selektivitäten der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe wesentlich verändert wird, um so einen Kontakt möglichst hoher Aktivität zu erhalten, der mit guter Selektivität Olefine erzeugt. Einen möglichen Ansatzpunkt für eine solche Optimierung der Giftmenge liefert die folgende Oberlegung: Ein Vergleich

der angewandten Giftdosis (vergl. Tabelle 5.4) von ca. 6×10^{-4} bis 2×10^{-3} mol Cl/g_{Kat}, was einer Zahl von etwa 10^{20} bis 10^{21} Atomen Cl pro g_{Kat} entspricht, mit der Zahl der Adsorptionszentren für CO und C_2H_4 eines giftfreien Kontaktes (vergl. Tabelle 5.10), die bei etwa 10^{19} Zentren/g_{Kat} liegt, zeigt, daß die Zahl der Adsorptionszentren um etwa ein bis zwei Größenordnungen niedriger liegt als die Zahl der zur Vergiftung aufgegebenen Cl-Atome. Unter Umständen kann eine Senkung der Cl-Dosis auf einen Wert, der der Zentrenzahl entspricht, bereits einen Schritt in Richtung der Optimierung der Giftdosis bedeuten.

Während die Auswirkungen der Vergiftung auf das Olefin/Paraffin-Verhältnis und die Isomerenverteilung bei einer teilweisen Reaktivierung erhalten bleiben, werden die Methanselektivität und die Kettenlängenverteilung, die, wie schon gezeigt wurde, bei den gewählten Betriebsbedingungen umsatzunabhängig sein sollten, bei der Reaktivierung verändert. Die Selektivitäten für Methan nehmen zu, die C_{5+}-Fraktion und die Wachstumswahrscheinlichkeit gehen mit der Betriebszeit zurück (vergl. Tabelle 6.14).

Tabelle 6.14: Abhängigkeit der Methanselektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von der Betriebszeit, vergifteter Kontakt, Bereich zunehmender Aktivität (Versuch 35, T= 301 °C)

t [h]	$-r_{CO}\times10^3$ [mol/(g_{Kat} h)]	P_{CO} [bar]	P_{H_2} [bar]	A	α	C_{5+} [%]	CH_4 [%]
225.5	0.94	3.99	3.11	1.644	0.473	44.64	9.35
239.5	1.11	3.90	2.84	0.636	0.469	43.21	9.54
249.5	1.25	3.85	2.94	[illegible]	0.458	41.41	10.26
260.0	1.30	3.92	3.07	0.819	0.460	38.10	11.76
280.1	1.37	3.93	2.93	0.898	0.448	35.19	12.69
308.5	1.46	3.67	2.96	0.912	0.445	34.91	12.99
330.5	1.58	3.56	2.91	0.990	0.436	33.85	13.44
357.0	1.72	3.57	2.93	1.084	0.439	32.82	11.53

Diese Feststellungen bestätigen die unter 6.4.1.2 getroffenen Vermutungen, wonach eine Vergiftung die Bildung der für den Kettenstart wichtigen C_1-Spezies behindert ohne daß das Kettenwachstum beeinträchtigt wird. In der Produktverteilung werden die längerkettigen Kohlenwasserstoffe sogar leicht begünstigt. Beim Nachlassen der vergiftenden Wirkung ist die vermehrte Methanbildung ein Hinweis auf eine steigende Konzentration der C_1-Spezies, das Kettenwachstum wird dann wieder geringer, da eine größere Zahl der gleichzeitig wachsenden Ketten nach dem Mechanismus von Ponec /40-42/ beim Einbau von nicht dissoziiertem CO um das adsorbierte molekulare CO konkurrieren.

6.4.3 Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift

Zunächst werden die Veränderungen, die sich für den Ablauf der Konvertierungsreaktion ergeben, untersucht. Die Konvertierung hat zwar keine direkten Auswirkungen auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe, sie beeinflußt jedoch die Zusammensetzung des Reaktionsgases, da bei vergifteten Kontakten der Wasserpartialdruck erhöht wird und außerdem das Verhältnis von CO/H_2-Druck im Reaktor vergrößert wird. Daher wird in einem zweiten Abschnitt untersucht, ob die Veränderungen in der Gaszusammensetzung für die Desaktivierung und die Verschiebungen im Produktspektrum verantwortlich sein können. Abschließend werden Aussagen der Literatur zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren, die im allgemeinen auf Untersuchungen an mit Schwefel vergifteten Kontakten beruhen, auf ihre Anwendbarkeit zur Erklärung der Wirkung von Chlor auf die Aktivität und Selektivität überprüft.

6.4.3.1 Beeinflussung der Konvertierung

Die Konvertierung von CO erfolgt nach Aussagen der Literatur über die Chemisorption von CO, gefolgt von einer Reaktion mit Oberflächen- oder Gittersauerstoff, bei der CO_2 gebildet wird. Die Oberfläche wird dann durch H_2O reoxidiert /134-137/. Geschwindigkeitsbestimmend kann die Chemisorption von CO oder die Reaktion mit dem Oberflächensauerstoff sein.

Die etwas geringere Zahl der Adsorptionszentren für CO bei den vergifteten Kontakten erscheint nicht ausreichend, um die starke Behinderung der Konvertierung zu erklären.

Die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Chloriden kann die Verfügbarkeit von Oberflächensauerstoff verringern. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Wirkung der Vergiftung auf die Konvertierung, da diese Reaktion die Möglichkeit eines Wechsels zwischen Oxidation und Reduktion der Katalysatoroberfläche voraussetzt.

Es wurde bereits gezeigt, daß die Austragung des Katalysatorgiftes durch die Umsetzung mit Wasserstoff (nach Davis) sehr langsam verläuft, die resultierenden Aktivitätsgewinne werden nur im Verlauf von Stunden bis Tagen deutlich. Daraus kann gefolgert werden, daß die Belegung der Eisenoberfläche mit Chlorid so stabil ist, daß nur wenig Oberflächenoxid gebildet wird und daher ein Wechsel zwischen Oxidation und Reduktion des Eisens nur in geringem Maße möglich ist.

6.4.3.2 Auswirkungen der veränderten Gaszusammensetzung auf Aktivität und Selektivität

Die Veränderung der Gaszusammensetzung im Reaktor an vergifteten Kontakten durch die Unterdrückung der Konvertierung ist durch einige typische Werte bereits in Tabelle 6.11 dokumentiert.

Wegen des meist kleinen Umsatzes bei den vergifteten Kontakten sind auch die Änderungen der Partialdrücke von CO und H_2 gegenüber dem Standardkatalysator nicht sehr groß. Ein deutlicherer Unterschied ergibt sich zwischen den beiden Werten für den Wasserpartialdruck, der beim vergifteten Kontakt erheblich höher ist.

Ein erhöhter Wasserpartialdruck kann durch Oxidation der Oberfläche oder eine konkurrierende Adsorption von H_2O mit den Reaktanden zu einer Desaktivierung beitragen /48, 87/.

Ein starker Einfluß der Oxidation der Oberfläche ist vermutlich auszuschließen, da, wie unter 6.4.3.1 bereits gezeigt wurde, die Belegung des Katalysators mit Chlorid die Oxidation der Oberfläche und so auch den Ablauf der Konvertierung einschränkt.
Ein Beitrag der konkurrierenden Adsorption von Wasser mit den Reaktanden zur Desaktivierung ist denkbar. Dies kann jedoch nicht der einzige Grund sein, da die Adsorptionsuntersuchungen zeigen, daß auch in wasserfreien Systemen die Adsorption von CO und vor allem von H_2 an vergifteten Katalysatoren beeinträchtigt ist. Außerdem ist nicht zu erwarten, daß ein einfaches physikalisches Blockieren von Zentren durch H_2O die beobachteten starken Veränderungen in der Produktverteilung bewirken kann.
Auch aus der Literatur sind keine gesicherten Aussagen zum Einfluß des H_2O-Partialdruckes auf die Produktverteilung erhältlich.

Das Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} im Reaktor wird, ausgehend vom gleichen Synthesegas, bei Benutzung eines vergifteten Kontaktes gegenüber dem Betrieb unter Verwendung des Standardkatalysators nur wenig verschoben, da im allgemeinen bei niedrigen CO-Unsätzen ($X_{CO} < 30\text{-}40$ %) gearbeitet wurde. Von daher ist nicht zu erwarten, daß die außerordentlich starken Verschiebungen in der Produktverteilung auf die Absenkung des H_2-Partialdruckes bei der Synthese an vergifteten Katalysatoren gegenüber dem Standardkatalysator zurückzuführen sind. Dennoch wurde durch Veränderung der Synthesegaszusammensetzung überprüft, ob eine Erhöhung des H_2-Partialdruckes bei gleichzeitiger Senkung des CO-Druckes und damit des Verhältnisses P_{CO}/P_{H_2} das an einem vergifteten Kontakt erhaltene Produktspektrum in der Weise verschiebt, daß etwa die Ergebnisse eines giftfreien Katalysators erreicht werden.

Die Betriebsbedingungen der entsprechenden Untersuchungen und deren Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

Die Senkung der CO_2-Selektivität beim Obergang zum wasserstoffreichen Synthesegas ist auf die Erhöhung des H_2-Druckes und die entsprechende Senkung des CO-Druckes zurückzuführen. Wie Tabelle 6.15 zeigt, werden beim vergifteten Kontakt bei beiden Synthe-

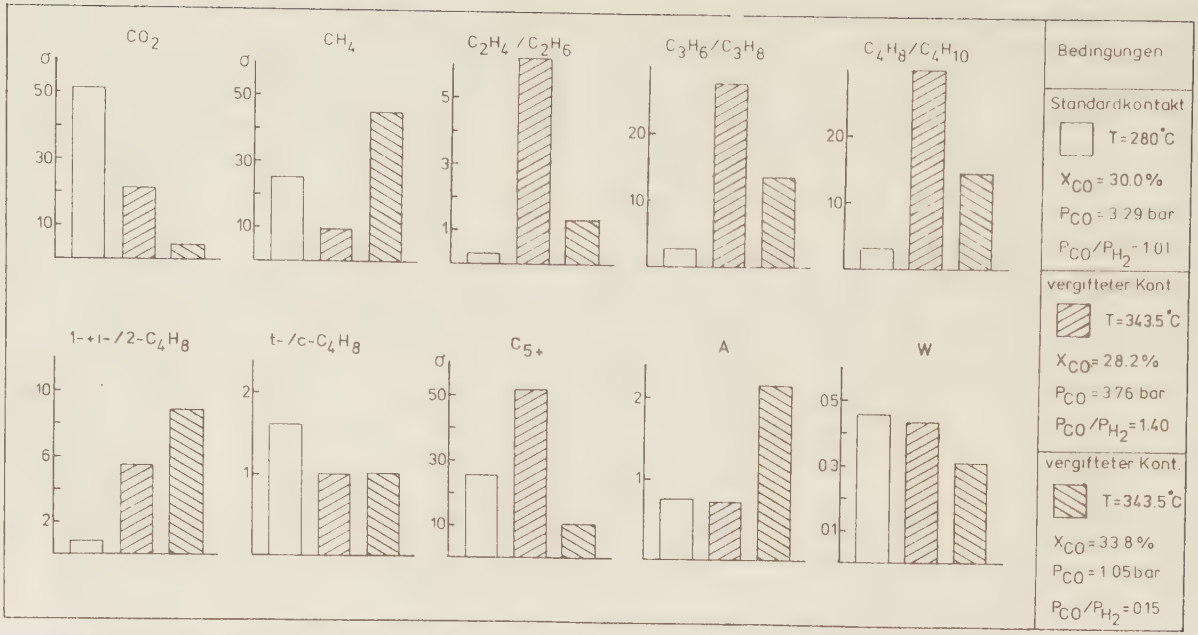


Abbildung 6.14 Einfluß des Partialdruckverhältnisses P_{CO}/P_{H_2} auf die Produktverteilung vergifteter Kontakte

segaszusammensetzung die Gleichgewichtswerte für H_2O und CO_2 bei weitem nicht erreicht.

Tabelle 6.15: Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Konvertierung (Partialdrücke in bar, Versuch 35, T= 343.5 °C)

Katalysator	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{H_2O}	K_P	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$
vergiftet	3.75	2.68	0.316	0.819*	22	0.27
vergiftet	1.05	7.12	0.022	0.436*	22	0.34

* berechnet nach $\dot{n}_{H_2O} = \Delta\dot{n}_{CO} - 2\,\dot{n}_{CO_2}$

Bei der veränderten Synthesegaszusammensetzung wird durch den sehr niedrigen CO-Partialdruck und den hohen H_2-Druck die Kettenlängenverteilung wesentlich verändert. Dies geht in Abbildung 6.13 vor allem aus der sehr hohen Methanselektivität und der geringen Wachstumswahrscheinlichkeit hervor. Diese Ergebnisse werden daher nicht in der Diskussion der Wirkung von Chlor als Katalysatorgift einbezogen.
Wesentlicher ist die Betrachtung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses und der Isomerenverteilung der C_4-Olefine.
Das Verhältnis Olefin/Paraffin wird durch den erhöhten Wasserstoffpartialdruck zugunsten der Paraffine verschoben. Die in Abbildung 6.14 dargestellten Ergebnisse zeigen aber, daß eine Senkung des Verhältnisses P_{CO}/P_{H_2} um etwa 90 % (von 1.4 auf 0.15) beim vergifteten Kontakt einen deutlich geringeren Einfluß auf die Quotienten Olefin/Paraffinselektivität hat, als eine Verschiebung des Partialdruckverhältnisses von 1.01 auf 1.4 beim Obergang von chlorfreien zu vergifteten Kontakten.
Auch die Daten zur Doppelbindungsverschiebung und zur cis-trans-Isomerisierung bei den C_4-Olefinen zeigen, daß im wesentlichen die direkte Wirkung der Vergiftung und nicht der sekundäre Effekt der Veränderung der Gaszusammensetzung die Produktverteilung bestimmt, da auch bei erhöhtem H_2-Druck die

Bildung der 1-Olefine stark begünstigt bleibt und das Verhältnis c-/t-Buten weiterhin zugunsten des c-Butens verschoben ist.

Die Unterdrückung der Folgereaktionen Hydrierung und Isomerisierung kann daher auf eine direkte Wirkung des Katalysatorgiftes zurückgeführt werden. Die Veränderung des Partialdruckverhältnisses CO/H_2 nimmt auf diese Reaktionen nur in untergeordnetem Maße Einfluß.

6.4.3.3 Zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten

Die bekannt gewordenen Oberlegungen zur Wirkungsweise der Vergiftung eines Fischer-Tropsch-Kontaktes sind zum Teil widersprüchlich (vergl. Kapitel 2.4). Unter Berücksichtigung der eigenen und der Literaturergebnisse wird im folgenden ein Erklärungsversuch über den Einfluß der Vergiftung auf Aktivität und Selektivität vorgetragen.
Barrault et al. /19/ sowie Hammer und Mitarbeiter /97/ führen die verstärkte Bildung der kurzkettigen Olefine auf eine Verringerung der Adsorptionsneigung des Katalysators für Olefine zurück. Die durchgeführten Adsorptionsmessungen mit Äthylen können diese Vermutung hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze nicht bestätigen; ihre Zahl pro Oberflächeneinheit stimmt bei giftfreien und mit $CHCl_3$ behandelten Kontakten nahezu überein. Möglich wäre jedoch, daß die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens durch die Chlorbeaufschlagung abnimmt, hierzu liefern die Ergebnisse der Syntheseversuche einige Hinweise.

- Die Steigerung des Olefinanteils der Produkte könnte zumindest teilweise auf eine Schwächung der adsorptiven Bindung der Olefine zurückzuführen sein, die zur Senkung der Hydrieraktivität führen könnte.
- Die Doppelbindungsisomerisierung und die cis-trans-Isomerisierung laufen bei vergifteten Kontakten nur in geringem Maße ab, so daß die C_4-Olefinfraktion ganz überwiegend 1-Buten enthält. Die bereits dargestellten Untersuchungen zeigten, daß die 2-Olefine zumindest teilweise Folgeprodukte der 1-Olefine sind. Die Unterdrückung der Isomeri-

sierung kann dann als Folge der eingeschränkten Readsorption der Olefine interpretiert werden. Aus dem gleichen Grund wird die Bildung von c-Buten beim vergifteten Kontakt gegenüber dem t-Buten begünstigt.

Untersuchungen der CO-Adsorption an mit Schwefel vergifteten Eisenoberflächen von Kishi und Roberts /85/ sowie von Rhodin und Bruckner /105/ zeigten, daß die CO-Dissoziation behindert wird. Die Untersuchungen wurden bei Drücken von etwa 10^{-6} Torr durchgeführt. Die eigenen Adsorptionsmessungen weisen auf eine leichte Einschränkung der CO-Adsorption hin, eine Unterscheidung zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption ist dabei nicht möglich. Eine Auswertung der Syntheseergebnisse ergibt einige Hinweise, die für eine Behinderung der CO-Dissoziation bei vergifteten Kontakten sprechen.

- Die Methanselektivität wird durch die Vergiftung gesenkt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die CO-Dissoziation zurückgedrängt wird, da hierdurch die Ausbildung der C_1-Spezies (nach Ponec) eingeschränkt wird. Auch steigende Temperaturen, die die Spaltung von CO im allgemeinen begünstigen, haben bei den vergifteten Kontakten keine Wirkung auf die Selektivität von CH_4.
- Die vergifteten Kontakte weisen trotz hoher Betriebstemperaturen (meist $T > 300$ °C) eine gute Langzeitstabilität auf. Da ein Zerfall der Kontakte meist auf Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen ist, spricht auch dieses Ergebnis für eine Unterdrückung der kohlenstofffliefernden CO-Dissoziation.
- Der Einfluß der Vergiftung auf die Kettenlängenverteilung (Begünstigung der C_{5+}-Fraktion) kann auf der Grundlage des von Ponec et al. /40-42/ beschriebenen Mechanismus' der Fischer-Tropsch-Synthese erklärt werden. Danach wird der Kettenstart durch Bildung eines Oberflächenkomplexes durch eine Vergiftung mit Schwefel behindert, da wegen der eingeschränkten CO-Dissoziation die Zahl der carbidischen Oberflächenkomplexe, von denen ausgehend der Kettenaufbau erfolgt, verringert ist. Dies führt zunächst zur Desaktivierung. Durch die geringere Zahl der wachsenden Ketten ist die

zur Verfügung stehende Menge an nicht dissoziiertem CO, das durch Insertion die Kettenverlängerung bewirkt, pro Kette hoch, so daß der Kettenaufbau begünstigt wird. Dies stimmt mit dem Ergebnis der CO-Adsorptionsmessungen überein, wonach die Vergiftung nur eine leichte Verringerung der CO-Adsorption bewirkt.

Eine andere Gruppe von Autoren /89, 100, 101/ führt die Kettenverlängerung auf eine starke Behinderung der H_2-Adsorption durch ein physikalisches Blockieren von Zentren zurück. Sie beobachteten auch bei einem mit Schwefel vergifteten Eisenträgerkontakt eine Kohlenstoffabscheidung. Die Kettenverlängerung wird danach durch die eingeschränkte Hydrierung der Oberflächenkomplexe zu desorbierbaren Produkten erklärt. Die geringe Verfügbarkeit von Wasserstoff würde auch die begünstigte Bildung von Olefinen erklären. Diese Interpretation steht aber zumindest teilweise im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen.
Zum einen sprechen eine Reihe von Beobachtungen für eine Unterdrückung der CO-Dissoziation. Zum anderen wäre bei einer einfachen physikalischen Blockierung von Zentren die beobachtete Verringerung der Aktivierungsenergie nicht zu erklären. Der Wechsel in der Aktivierungsenergie macht vielmehr eine Veränderung im Ablauf der Reaktion, wie sie durch eine Behinderung der CO-Dissoziation eintreten würde, wahrscheinlich.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die oben beschriebenen Ergebnisse es wahrscheinlich machen, daß die Desaktivierung durch Chlor wesentlich auf einer Behinderung der CO-Dissoziation beruht. Ein weiterer Effekt ist eine oberflächenverringernde Wirkung des Chlors.
Die Wirkung der Vergiftung kann ebenfalls durch die verminderte CO-Dissoziation erklärt werden. Die Begünstigung der 1-Olefine gegenüber den Paraffinen und den 2-Isomeren kann auf eine verminderte Adsorptionsfähigkeit für die Olefine zurückzuführen sein, wobei ein Einfluß der verringerten H_2-Adsorption auf die Bildung der hydrierten Produkte nicht auszuschließen ist.

6.5 Schlußfolgerungen und Ausblick

Wie in der Einleitung erwähnt, ist ein Ziel einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese die Herstellung kurzkettiger Olefine mit hoher Selektivität. Vor diesem Hintergrund befaßt sich die vorliegende Arbeit - bei einem vorgegebenen Katalysatorsystem auf der Basis Fe-V mit entsprechenden Eigenschaften - mit den folgenden Punkten:

- Einfluß der Vorbehandlung (Reduktion, Bedingungen der Formierung) auf Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators
- Langzeitverhalten des Katalysators
- Einfluß einer selektiven Vergiftung auf die Synthese, wobei auch Oberlegungen zum Mechanismus der Vergiftung angestellt werden.

Einfluß der Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators

Das Selektivitätsverhalten des Kontaktes wird durch den Wasserstoffdruck bei der Reduktion und die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung in der Anfahrphase nicht beeinflußt. Auch das Weglassen der Anfahrprozedur wirkt sich nicht auf die Selektivitäten aus.

Auch die Aktivität der verschiedenen Katalysatortypen stimmt in etwa überein. Eine Ausnahme bildet der Katalysator, der bei höherem H_2-Druck reduziert wurde (4 bar, Katalysatortyp B), der eine höhere Aktivität aufweist.

Die für die Durchführung einer technischen Synthese sehr wichtige mechanische Stabilität des Kontaktes wird stark durch den Ablauf der Anfahrprozedur bestimmt. Eine Verkürzung der Anfahrphase durch ein beschleunigtes Temperaturprogramm oder das Weglassen der Anfahrprozedur führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatorpellets.
Die Bedingungen der Vorbehandlung des Katalysators für eine technische Synthese müssen vor dem Hintergrund der oben genannten Ergebnisse in der Weise optimiert werden, daß ein Ka-

talysator hoher Aktivität und hoher mechanischer Stabilität erhalten wird. Ein Beitrag dazu kann die Erhöhung des Reduktionsgrades durch Steigerung des Reduktionsdruckes sein, sowie die Durchführung der Formierung mit einer geringen Aufheizrate, um durch eine allmähliche Veränderung der Katalysatorzusammensetzung eine mechanische Belastung der Pellets zu vermeiden.

Langzeitverhalten des Katalysators

Der Katalysator durchläuft zeitlich unter Synthesebedingungen unterschiedliche Aktivitätsniveaus, deren Auftreten zum Teil mit einem allmählichen Zerfall des Katalysators - vermutlich durch Kohlenstoffabscheidung - verbunden ist. Bezüglich der Entwicklung der Selektivität wurde festgestellt, daß im Laufe der Betriebszeit ein stationärer Zustand des Katalysators in Hinblick auf die Produktion von Olefinen und Paraffinen erreicht wird. In diesem Zustand ist die Hydrieraktivität des Kontaktes relativ gering. Vermutlich ist dieser Effekt auf die Einstellung einer etwa konstanten niedrigen Konzentration an metallischem Eisen in der Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

Einfluß einer selektiven Vergiftung auf die Synthese

Die selektive Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten durch Chlor führt zu einer Beeinflussung des Produktspektrums zugunsten der 1-Olefine. Ein weiterer Effekt der Vergiftung ist, daß offensichtlich die Kohlenstoffabscheidung, die über die CO-Dissoziation erfolgt, zurückgedrängt wird. Bei einer technischen Synthese müßten allerdings höhere Betriebstemperaturen in Kauf genommen werden, um trotz der durch die Vergiftung bedingten niedrigen Aktivität des Kontaktes gleich hohe Raum-Zeit-Ausbeuten an Produkten wie bei giftfreien Kontakten zu erhalten.
Die Untersuchungen lassen erwarten, daß eine Optimierung der Giftmenge möglich ist. Eine teilweise Reaktivierung eines vergifteten Kontaktes hinsichtlich der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit blieb ohne Einfluß auf die Auswirkungen der Vergiftung auf die Produktverteilung. Die Synthese der 1-Olefine blieb weiterhin stark begünstigt. Steigender Umsatz wirkte sich in

der zu erwartenden Weise (siehe Kapitel 6.2) auf die Produktverteilung aus, der Effekt des Umsatzes war jedoch nicht so deutlich wie bei giftfreien Kontakten ausgeprägt. Bei einer Optimierung der Giftmenge sollte die Herstellung eines Kontaktes relativ hoher Aktivität bei einer Erhaltung der Wirkung auf die Produktverteilung möglich sein. Unter Umständen kann eine Senkung der Cl-Dosis auf einen Wert, der der Zentrenzahl für die CO- und C_2H_4-Adsorption entspricht, bereits einen Schritt in Richtung der Optimierung der Giftmenge bedeuten. Für einen technischen Prozeß wäre es weiterhin wichtig, einen stationären Zustand der Vergiftung zu erreichen, das heißt,die mit dem Produktstrom ausgetragene Giftmenge sollte durch eine entsprechende Konzentration an Chlor beziehungsweise an Chlorkohlenwasserstoff im Frischgas ersetzt werden.

Die Oberlegungen zum Mechanismus der Vergiftung müßten durch weitere Untersuchungen ergänzt und gestützt werden. Hier erscheint es vor allem erforderlich, durch Messungen der Adsorptionswärmen für Reaktanden und Produkte den Einfluß der Vergiftung auf das Adsorptionsverhalten zu untersuchen. Eine genaue Charakterisierung der Kontaktoberfläche durch oberflächenspezifische spektroskopische Verfahren kann ebenfalls einen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus' der Vergiftung leisten. Weiterhin erscheint es erforderlich, den Einfluß des Wasserpartialdruckes, der durch die Vergiftung erheblich gesteigert wird, auf die Produktverteilung zu untersuchen, da aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und der Literatur hierzu keine gesicherten Aussagen möglich sind.

Literaturverzeichnis

1. F. Fischer, H. Tropsch, DRP, 484337, (1925)
2. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem., 7, 97, (1926)
3. C.D. Frohning, M. Baerns, H. Kölbel u. a., "Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen", ZLDI, Dtsch. Forsch. Vers. Luft-Raumf., München, (1977)
4. J. Schulze, "Wirtschaftliche Möglichkeiten der Gewinnung von Chemierohstoffen aus Kohle", in J. Falbe (Hrsg.), "Chemierohstoffe aus Kohle", G. Thieme, Stuttgart, (1977)
5. J. Schulze, Chem.-Ing.-Techn., 46, 925, 976, (1974)
6. H. Schulz, J. H. Cronje, in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Bd. 14, S. 329, 4. Auflage, Weinheim, (1977)
7. C. D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz, "Fischer-Tropsch-Synthese", in J. Falbe (Hrsg.), "Chemierohstoffe aus Kohle", G. Thieme, Stuttgart, (1977)
8. M. J. Baird, R. R. Schehl, W. P. Haynes, J. T. Cobb, Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 175, (1980)
9. R. Kühn, M. Elstner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 30, 117, (1977)
10. R. B. Anderson, in P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Bd.IV, Reinhold, New York, (1956)
11. R. B. Anderson, U.S. Bureau of Mines Bull., 614, (1964)
12. E. Christoffel, I. Surjo, M. Baerns, Chem. Zeitg., 102, 19, (1978)
13. B. Büssemeier, C. D. Frohning, B. Cornils, Hydrocarbon Processing, 55 (11), 105, (1976)
14. G. Bub, M. Baerns, B. Büssemeier, C. Frohning, Chem. Eng. Sci., 35, 348, (1980)
15. B. Büssemeier, C. D. Frohning, G. Horn, W. Klug, DOS, 2518964.4, (1975)
16. H. Kölbel, K. D. Tillmetz, DOS, 2507647, (1975)

17. H. Kölbel, M. Ralek, K. D. Tillmetz, 13th Intersoc., Energy Conv. Eng. Conf., (1978), 482
18. D. Kitzelmann, W. Vielstich, T. Dittrich, Chem.-Ing.-Techn., 49, 463, (1977)
19. J. Barrault, J. C. Menezo, R. Maurel, Bull. Soc. Chim. France, (1980), I-281
20. R. J. Madon, H. Shaw, Catal. Rev. Sci. Eng., 15, 69, (1977)
21. H. Pichler, H. Schulz, Chem.-Ing.-Techn., 42, 1162, (1970)
22. H. Schulz, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 30, 123, (1977)
23. H. Schulz, A. Zein el Deen, Fuel. Proc. Techn., 1, 31, 45, (1977)
24. H. Pichler, H. Schulz, B. Rao, Justus Liebigs Ann. d. Chemie, 719, 61, (1968)
25. H. Schulz, B. Rao, M. Elstner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 23, 651, (1970)
26. H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", J. Wiley & Sons, New York, (1951)
27. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, H. H. Storch, Chem.-Ing.-Techn., 30, 560, (1958)
28. H. Kölbel, E. Ruschenburg, Brennst. Chem., 35, 161, (1954)
29. H. Kölbel, G. Patzschke, H. Hammer, Brennst. Chem., 47, 4, (1966)
30. H. Kölbel, K. D. Tillmetz, J. Catal., 34, 307, (1974)
31. H. Kölbel, H. Roberg, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 634 (1977)
32. F. Fischer, H. Tropsch, Chem. Ber., 59, 832, 836, (1926)
33. S. R. Craxford, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., (1939), 1604
34. J. G. McCarty, H. Wise, J. Catal., 57, 406, (1979)
35. P. R. Wentrcek, B. J. Wood, H. Wise, J. Catal., 43, 363, (1976)
36. H. Matsumoto, C. O. Bennett, J. Catal., 53, 331, (1978)
37. J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma, J. Catal., 53, 295, (1978)
38. J. W. A. Sachtler, J. M. Kool, V. Ponec, J. Catal., 56, 284 (1979)
39. P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, J. Catal., 58, 95, (1979)

40. V. Ponec, Cat. Rev. Sci. Eng., 18, 151, (1978)
41. W. A. van Barneveld, V. Ponec, J. Catal., 51, 426, (1978)
42. V. Ponec, W.A. van Barneveld, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 268, (1979)
43. G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel, Surf.Sci., 84, 295, (1979)
44. H. J. Krebs, H. P. Bonzel, G. Gafner, Surf.Sci., 88, 269, (1979)
45. H. P. Bonzel, H. J. Krebs, Surf. Sci., 91, 499, (1980)
46. H. H. Nijs, P. A. Jacobs, J. Catal., 66, 401, (1980)
47. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 82, 1027, (1960)
48. J. P. Reymond, P. Meriaudeau, B. Pommier, C. O. Bennett, J. Catal., 64, 163, (1980)
49. W. K. Hall, W. H. Tarn, R. B. Anderson, J. Phys. Chem., 56, 688, (1952)
50. K. C. Stein, G. P. Thompson, R. B. Anderson, J. Phys. Chem., 61, 928, (1957)
51. V. M. Akimov, A. L. Klyachko-Gurbich, A. M. Rubinshtein, Yu.N.Simulin, A. A. Slinkin, R. T. Semina, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem., (1963), 2035
52. J. F. Shultz, M. Abelson, K. C. Stein, R. B. Anderson, J. Phys. Chem., 63, 496, (1959)
53. A. Zein el Deen, J. Jacobs, M. Baerns, ACS Symp. Ser., 65, 26, (1978)
54. L. J. E. Hofer, in P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Bd. IV, 373, Reinhold, New York, (1956)
55. H. Kölbel, P. Ackermann, E. Ruschenburg, R. Langheim, F. Engelhardt, Chem.-Ing.-Techn., 23, 183, (1951)
56. H. Kölbel, H. Giehring, Brennst. Chem., 44, 369, (1963)
57. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, B. Seligman, J. Am. Chem. Soc., 73, 944, (1951)
58. J. F. Shultz, B. Seligman, L. Shaw, R. B. Anderson, Ind.Eng. Chem., 44, 397, (1952)
59. J. F. Shultz, F. S. Karn, J. Bayer, R. B. Anderson, J. Catal., 2, 200, (1963)
60. O.G. Malan, J. D. Louw, L. C. Ferreira, Brennst. Chem., 42, 209, (1961)

61. Yu.B. Kagan, A. N. Bashkirov, Yu. B. Kryukov, S. M. Loktev, N.A. Orlova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem., (1958), 1231
62. Yu. B. Kagan, A. Ya. Rozovskii, Yu. B. Kryukov, Kin. Catal., 2, 49, (1961)
63. K. M. Sancier, W. E. Isakson, H. Wise, Symp. Adv. Fischer-Tropsch-Chemistry, Div. Petr. Chem., ACS, Anaheim Meeting, (1978), 545
64. H.P. Bonzel, Surf. Sci., 68, 236, (1977)
65. J. A. Dumesie, H. Topsoe, Adv. Catal., 26, 121, (1977)
66. D. M. Hercules, Anal. Chem., 50, 734 A, (1978)
67. P. B. Weisz, W. P. Karn, J. Phys. Chem., 65, 417, (1961)
68. J. A. Amelse, J. B. Butt, L. H. Schwartz, J. Phys. Chem., 82, 558. (1978)
69. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt, J. Catal., 63, 404, (1980)
70. G. P. Raupp, W. N. Delgass, J. Catal., 58, 348, 361, (1979)
71. G. L. Ott, T. Fleisch, W. N. Delgass, J. Catal., 65, 253, (1980)
72. D. J. Dwyer, G. A. Somorjai, J. Catal., 52, 291, (1978)
73. B. Lohrengel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, (1980)
74. H. Pichler, Adv. Catal., 4, 271, (1952)
75. F. Fischer, H. Pichler, Brennst. Chem., 20, 41, (1939)
76. E. F. G. Herington, L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 35, 958. (1939)
77. D. C. Hall, S. L. Smith, J. Soc. Chem. Ind., (London), 65, 128. (1946)
78. D. C. Hall, S. L. Smith, J. Inst. Petroleum, 33, 439, (1947)
79. A. Zein el Deen, J. Jacobs, M. Baerns, Germ.Chem. Eng., 3, 139, (1979)
80. H. Pichler, H. Merkel, U.S. Bureau of Mines, Techn. Paper, 718, (1949)
81. M. E. Dry, T. Shingles, C. S. van H. Botha, J. Catal., 17, 341. (1970)
82. M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, C. S. van H. Botha, J. Catal., 17, 347. (1970)
83. M. E. Dry, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15, 282, (1976)

84. M. E. Dry, Hydrocarbon Processing, 59 (2), 92, (1980)
85. K. Kishi, M. W. Roberts, J. Chem., Soc., Faraday Trans. (I), (1975), 1715
86. E. Miyazaki, J. Catal., 65, 84, (1980)
87. H. Kölbel, F. Engelhardt, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 3, 529, (1950)
88. S. Schechter, H. Wise, J. Phys. Chem., 83, 2107, (1979)
89. C. H. Bartholomew, J. R. Katzer, in B.Delmon, G. F. Froment (Ed's), "Catalyst Deactivation", S. 375, Elsevier Scientific Publishing Company, (1980)
90. F. Fischer, H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 10, 406, (1930)
91. L. J. E. Hofer, W. C. Peebles, W. E. Dieter, J. Am. Chem. Soc., 68, 1953, (1946)
92. L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, W. C. Peebles, K. C. Stein, J. Phys., Colloid. Chem., 55, 1201, (1951)
93. H. G. Davis, T. P. Wilson, Brit. Pat., 684130 (1952)
94. H. G. Davis, T. P. Wilson, A. N. Kurtz, Brit. Pat. 727833, (1955)
95. H. G. Davis, T. P. Wilson, U.S. Pat., 2717259, (1955)
96. H. G. Davis, T. P. Wilson, A. N. Kurtz, U.S. Pat., 2717260, (1955)
97. H. Hammer, D. Bittner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 31, 369, (1978)
98. M.T.S. Ichikawa, S. Naito, K. Kawase, T. Kondo, K. Sagamihara, Dt. Pat., 2149161, (1975)
99. E. Kikuchi, T. Ino, Y. Morita, J. Catal., 57, 27, (1979)
100. P. K. Agrawal, W. D. Fitzharris, J. R. Katzer, in B. Delmon, G. F. Froment (Ed's), "Catalyst Deactivation", S. 179, Elsevier Scientific Publishing Company, (1980)
101. D. C. Gardner, C. H. Bartholomew, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 80, (1981)
102. E. Kh. Enikeev, A. V. Krylova, Kin. Catal., 3, 116, (1962)
103. M. E. Dry, G. J. Oosthuizen, J. Catal., 11, 18, (1968)
104. G. Blyholder, J. Phys. Chem., 68, 2772, (1964)
105. T. N. Rhodin, C. F. Bruckner, Solid State Commun., 23, 275, (1977)

106. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London - New York (1967)
107. R. Haul, G. Dümbgen, Chem.-Ing.-Techn., 35, 586, (1963)
108. R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 3, Teil 2, Bibliographisches Institut, Mannheim/Zürich, 2. Aufl., (1969)
109. E. Kreyszig, "Statistische Methoden und ihre Anwendungen", S. 333, 6. Aufl., Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen (1975)
110. J. M. Berty, Chem. Eng. Prog., 70, 78, (1974)
111. W. Bresser, Dissertation, Ruhr Universität Bochum, (1981)
112. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 58, 1877, (1936)
113. G.V. Schulz, Z. Phys. Chem., B-43, 25, (1939)
114. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, "Polymerisation", Verlag Chemie, (1969)
115. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem., 88, 144, (1976)
116. R. B. Anderson, J. Catal., 55, 114, (1978)
117. U. Tanger, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum, (1980)
118. K. D. Tillmetz, Chem.-Ing.-Techn., 48, 1065, (1976)
119. API 44 Tables, "Selected Values of Hydrocarbons and Related Compounds, Vol. VI, American Petroleum Institute
120. G. Wedler, D. Borgmann, J. Catal., 44, 139, (1976)
121. P. Fireman, E. G. Portner, J. Phys. Chem., 8, (1904), 503
122. d'Ans; Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1967)
123. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley Int. Ed., (1960), 411-412
124. C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis" MIT-Press, Cambridge/Mass., (1970)
125. "Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Aufl., Springer, Berlin, Bd. II, Teil 4 (1961), Teil 5a (1969), Teil 5 b (1968)
126. J. W. Buddenberg, C. R.Wilke, Ind. Eng. Chem., 41, 1345, (1949)
127. C. R. Wilke, J. Chem. Phys., 18, 517, (1950)
128. E. A. Mason, S. C.Saxena, The Physics of Fluids, 1, 361, (1958)
129. D. E. Mears, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 10, 541, (1971)

130. J. B. Anderson, Chem. Eng. Sci., 18, 147, (1963)
131. "Handbook of Chemistry and Physics", 55th Ed., CRC Press, (1975)
132. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, J. Chem. Eng. Data, 5, 511, (1960)
133. S. Peter, M. Weinert, Z. Phys. Chem., N.F. 5, 114, (1955)
134. H. Bohlbro, Acta Chem. Scand., 15, 502, (1961)
135. H. Bohlbro, J. Catal., 3, 267, (1964)
136. G.K. Boreskov, T. M. Yur'eva, A. S. Sergeeva, Kin. Catal., 11, 1230, (1970)
137. S. Oki, J. Happel, M. Hnatow, Y. Kaneko, Catalysis, Proc. 5th, Int. Congr. Catal., 173, (1972), Ed.: J. W. Hightower

Inhaltsverzeichnis, Anhang

A	Ergebnisse der Syntheseversuche	173
B	Vorversuche	190
C	Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransport-einfluß auf die Reaktion	193
D	Ergänzende Unterlagen zur Gaschromatographie	202
E	Symbolverzeichnis	206
F	Verzeichnis der Tabellen	208
G	Verzeichnis der Abbildungen	209
H	Spezifikationsliste	211
I	Chemikalienliste	212

Anhang A: Ergebnisse der Syntheseversuche

In den folgenden Tabellen A 1 bis A 10 sind die Ergebnisse der Syntheseversuche zusammengestellt. Die folgenden Größen werden darin aufgeführt.

Betriebszeit	t [h]
Temperatur	T [°C]
Umsätze (CO, H_2)	X_i [%]
Raumgeschwindigkeit	RG [Nl/lh]
Selektivitäten	
für CO_2: in C-Atom-% bezogen auf den Umsatz an CO	
für Kohlenwasserstoffe: in C-Atom-% bezogen auf den CO-Umsatz zu Kohlenwasserstoffen	
Partialdruck (CO, H_2)	P_i [bar]
Reaktionsgeschwindigkeit(CO)	r_{CO} [mol/g_{Kat}·h]

[illegible] 1000 Nl/h

t[h]	T[°C]	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	p_{CO}[bar]	$r_{CO}\times10^3$
[illegible]	[illegible]	10.10	17.24	[illegible]	[illegible]	6.27	2.07	12.05	1.18	5.95	–	–	0.90	–	64.71	[illegible]	1.04
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	40.66	[illegible]	6.39	2.70	12.50	1.30	[illegible]	–	–	1.11	–	62.96	[illegible]	1.50
[illegible]	[illegible]	[illegible]	10.18	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.88	13.66	1.41	6.61	[illegible]	–	1.16	–	[illegible]	[illegible]	1.59
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.86	0.68	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.09	1.60	[illegible]	1.05	0.75	1.34	–	[illegible]	[illegible]	2.34
[illegible]	[illegible]	[illegible]	17.01	[illegible]	4.62	5.98	4.78	14.65	1.64	6.22	1.11	0.82	1.34	–	[illegible]	[illegible]	2.66
121.0	269.0	[illegible]	23.43	[illegible]	10.61	[illegible]	[illegible]	15.04	2.04	6.64	1.42	1.11	1.60	–	[illegible]	3.06	2.95
123.0	[illegible]	[illegible]	31.20	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.56	15.78	2.49	6.81	1.80	1.41	[illegible]	–	47.72	2.96	3.60
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.71	15.60	[illegible]	6.34	2.04	1.64	2.04	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
129.5	280.0	44.75	37.20	[illegible]	11.17	4.63	8.03	16.49	3.35	6.40	2.46	1.79	2.28	–	42.91	[illegible]	4.62

[illegible] Nl/h

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1+i-$C_4^=$	[illegible]	c-$C_4^=$	n-C_4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.09	4.69	0.65	[illegible]	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.14	49.83	43.17	2.81	0.92	[illegible]	0.70	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	10.19	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.83	[illegible]	1.03	[illegible]	–	–	0.19	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.59	1.00	[illegible]	[illegible]	–	0.69	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.83	46.86	16.43	3.71	3.20	[illegible]	1.47	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	250.0	26.45	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.51	[illegible]	12.28	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.14	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	255.0	41.46	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.74	[illegible]	2.77	[illegible]	1.64	[illegible]	1.85	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	265.0	[illegible]	40.61	51.71	16.46	1.76	11.71	[illegible]	7.84	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.90	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	46.36	51.60	16.80	1.63	12.93	[illegible]	9.32	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.17	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.35	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.17	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.01	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 1

Versuch 20: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.84	1.47	4.18	0.58	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.24	4.63	11.91	2.45	4.79	0.21	–	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Versuch 21: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	249.0	10.73	9.43	47.22	17.44	6.00	2.30	11.57	1.38	5.52	–	–	1.13	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	261.0	23.34	17.32	51.27	15.70	5.86	5.02	14.88	2.18	6.90	0.98	0.90	1.83	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	271.5	47.20	33.87	52.28	15.34	3.71	9.22	16.37	4.74	5.57	2.95	2.03	2.95	0.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Versuch 23: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1.59	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	–	–	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	–	–	–	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3.09	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3.75	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	[illegible]	–	[illegible]	–	[illegible]	–	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 1

Versuch 25: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/h

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	$-r_{CO}$ x10^3
16.0	[illegible]	2.38	[illegible]	[illegible]	20.23	[illegible]	1.71	2.17	1.20	-	-	-	-	-	73.44	3.93	0.13
20.33	202.5	1.34	2.75	47.66	26.33	2.87	3.57	4.62	2.33	-	-	-	-	-	60.28	3.95	0.11
[illegible]	217.0	2.84	3.16	41.94	16.31	3.04	1.53	5.31	0.86	-	-	-	-	-	72.65	3.34	0.16
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.10	[illegible]	8.7[illegible]	[illegible]	1.44	5.00	0.42	1.88	-	-	-	-	78.70	3.88	0.26
50.[illegible]	231.5	6.18	4.08	45.10	12.97	4.67	1.04	8.06	1.15	3.34	-	-	-	-	63.76	3.33	0.35
56.67	237.0	7.00	4.73	45.31	11.35	4.93	1.02	[illegible].56	[illegible]	4.10	-	-	0.74	-	57.93	3.04	0.45
74.5	240.5	[illegible]	14.72	46.70	9.82	[illegible].20	3.31	11.50	1.04	5.58	0.57	0.58	1.43	-	60.93	3.[illegible]	1.1[illegible]
90.5	255.0	27.[illegible]	18.92	[illegible]	15.35	5.54	5.21	15.56	2.47	6.97	1.39	1.[illegible]	2.16	-	43.51	3.25	[illegible]
[illegible]	262.0	[illegible]	31.15	51.00	12.48	[illegible]	3.05	[illegible].33	3.61	5.[illegible]	2.72	1.72	2.52	0.03	44.53	2.57	2.60
[illegible]	[illegible]	[illegible]	35.06	[illegible]	14.33	3.41	[illegible]	[illegible].34	4.77	[illegible]	2.97	[illegible]	[illegible]	0.07	[illegible].78	2.44	2.16
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.31	[illegible]	3.16	1.39	[illegible]	[illegible]	37.39	[illegible]	2.60
[illegible]	[illegible]	51.[illegible]	41.31	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.04	[illegible]	3.64	2.76	[illegible].41	0.10	[illegible]	2.16	[illegible]

Versuch 26: Raumgeschwindigkeit 1000 Nl/h

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	$-r_{CO}$ x10^3
21.2[illegible]	208.0	1.55	2.40	33.84	11.57	2.83	-	5.29	-	-	-	-	-	-	80.02	3.81	0.21
[illegible]	219.0	1.30	2.72	40.92	43.16	5.53	1.14	9.80	0.52	1.60	-	-	-	-	33.02	3.90	0.26
43.[illegible]	228.0	2.79	1.99	44.25	12.99	6.39	1.52	10.85	1.36	3.40	-	-	.	-	63.09	3.91	0.3[illegible]
[illegible]	[illegible]	4.[illegible]	6.87	41.16	10.10	5.43	1.92	10.29	1.48	4.16	-	-	-	-	66.64	3.36	0.66
[illegible]	236.0	6.05	4.1[illegible]	41.[illegible]	5.91	5.10	1.40	8.95	1.21	3.94	-	-	-	-	[illegible].00	3.86	0.33
72.0	240.0	13.08	10.51	45.57	20.17	5.56	4.17	11.98	1.54	5.40	-	-	1.54	-	44.44	3.70	1.79
[illegible]	249.0	14.60	12.55	44.43	16.70	4.81	4.99	11.96	2.16	5.37	0.68	0.47	1.80	-	[illegible]1.06	3.69	2.00
91.5	255.0	21.43	16.80	47.86	18.53	4.09	7.63	13.29	2.83	5.35	1.27	0.96	2.11	-	43.90	3.42	2.44
93.[illegible]	261.0	27.24	20.[illegible]	50.36	18.92	3.64	9.56	15.22	3.87	5.58	2.04	1.51	2.70	-	30.[illegible]	3.22	3.74
[illegible]	264.0	29.[illegible]	[illegible]	[illegible]	13.33	3.73	9.59	[illegible]	4.45	5.75	2.[illegible]	1.37	3.13	-	[illegible]	3.10	4.05
[illegible]	[illegible]	40.71	29.71	49.26	14.72	2.76	10.[illegible]	13.05	4.57	4.43	2.33	1.38	3.00	-	43.56	2.33	[illegible].53
[illegible]	280.0	49.38	34.92	50.33	16.14	2.76	11.41	14.45	6.01	4.49	3.[illegible]8	2.06	3.45	0.10	35.95	2.39	6.81

Tabelle A 2: Synthese bei konstanter Temperatur, Standardkatalysatoren

Versuch 21: Temperatur 280 °C

t [h]	RG	X_{CO} [%]	X_{H_2} [-]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$1+i-C_4^=$	$t-C_4^=$	$c-C_4^=$	$n-C_4$	$i-C_4$	C_{5+}	p_{H_2O} [bar]	[illegible]
[illegible]	500	[illegible]	41.41	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11.54	[illegible]	6.25	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	52.78	21.07	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.89	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.11	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	500	[illegible]	36.34	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.26	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
135.0	500	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.34	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.78	3.01	[illegible]	[illegible]	0.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	500	[illegible]	36.53	51.93	[illegible]	[illegible]	8.39	16.40	4.30	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
146.0	500	[illegible]	35.50	[illegible]	[illegible]	4.15	[illegible]	16.55	4.02	6.23	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	2.77
151.0	500	[illegible]	35.36	[illegible]	[illegible]	4.33	[illegible]	16.00	[illegible]	6.52	[illegible]	2.93	[illegible]	[illegible]	34.[illegible]	[illegible]	[illegible]
156.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.25	8.03	16.26	[illegible]	[illegible]	2.48	1.86	[illegible]	-	36.24	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8.30	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 2

[illegible]

t [h]	SG	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$1+i-C_4^=$	$t-C_4^=$	$c-C_4^=$	$n-C_4$	$i-C_4$	C_{5+}	P_{CO}[bar]	[illegible] $\times 10^3$
[illegible]	[illegible]	44.68	[illegible]	[illegible]	10.52	4.32	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.39	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	44.99	36.37	[illegible]	10.79	[illegible]	7.62	[illegible]	[illegible]	6.07	2.22	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	2.75	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.60	6.43	[illegible]	1.49	1.90	-	47.94	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	37.62	[illegible]	[illegible]	11.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	47.04	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.54	1.28	1.63	[illegible]	-	[illegible]	2.39	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	36.54	42.00	11.12	[illegible]	5.64	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.22	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	38.02	[illegible]	12.00	4.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.28	1.50	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	3.53	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.04	6.18	[illegible]	[illegible]	6.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	52.65	3.13	[illegible]
[illegible]	[illegible]	40.37	35.93	[illegible]	[illegible]	3.68	6.61	13.40	[illegible]	6.48	1.49	1.10	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	35.71	[illegible]	[illegible]	4.25	[illegible]	[illegible]	2.44	6.39	[illegible]	0.76	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1000	[illegible]	24.97	[illegible]	[illegible]	4.48	[illegible]	15.11	2.94	8.08	1.38	1.06	[illegible]	-	[illegible]	3.72	[illegible]
[illegible]	1000	26.02	21.36	[illegible]	[illegible]	5.11	4.79	14.27	2.48	8.10	1.04	[illegible]	2.56	-	[illegible]	3.73	[illegible]
[illegible]	1000	[illegible]	29.75	43.96	[illegible]	4.82	5.23	13.29	2.05	6.92	0.82	0.68	1.80	-	52.50	3.13	4.32
398.5	1000	49.55	35.73	44.34	12.56	4.10	6.07	13.60	2.34	6.70	0.97	[illegible]	1.99	-	50.36	2.74	[illegible]
[illegible]	1000	[illegible]	41.63	44.00	12.77	3.52	6.71	13.46	[illegible]	6.38	1.38	1.07	2.29	0.05	49.57	2.53	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	46.05	13.53	3.65	7.15	15.16	3.24	7.21	1.61	1.19	2.69	-	44.56	2.57	7.31
424.0	[illegible]	48.57	38.66	43.97	12.46	3.71	6.28	13.58	2.86	6.73	1.57	1.20	2.50	-	49.12	2.67	6.92
446.0	[illegible]	[illegible]	36.65	45.95	13.65	3.37	6.92	14.76	3.05	7.05	1.68	1.35	2.63	-	45.03	2.49	7.40
446.0	1396	49.92	38.59	46.02	13.45	3.85	6.61	14.95	3.00	7.22	1.69	1.39	2.54	-	45.29	2.63	7.78
463.0	1396	47.33	39.66	[illegible]	13.30	4.04	6.38	15.25	2.88	7.48	1.78	1.37	2.49	-	45.03	2.73	7.46
485.0	1396	46.34	37.28	48.02	13.66	4.23	6.46	16.16	3.00	8.02	1.92	1.50	2.60	-	42.44	2.76	7.22
520.0	1396	48.64	39.50	47.32	13.46	3.89	6.44	15.76	3.06	7.50	1.93	1.52	2.49	-	43.91	2.66	7.55
541.5	1396	50.79	42.06	46.95	13.53	3.66	6.56	15.33	3.17	7.07	1.94	1.49	2.45	-	44.75	2.57	7.92
603.0	1396	47.26	39.71	48.18	13.70	3.67	6.72	16.31	3.51	7.49	2.32	1.74	2.78	-	41.78	2.66	7.37
[illegible]	1396	58.08	47.64	46.88	14.31	3.03	7.72	16.43	4.48	6.81	2.54	[illegible]	2.94	0.11	39.73	2.08	8.87
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.28	2.45	[illegible]	[illegible]	5.70	[illegible]	3.17	2.31	3.73	0.11	39.39	2.26	[illegible]

Tabelle A 3: Synthese unter variierenden Bedingungen, [illegible] Katalysator

Vers.Nr.	t[h]	T[°C]	GHSV	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	C	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	[illegible]	C_5^+	p_{CO}[bar]	r_{CO}x10	Bemerk.
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Aktivität etwa konstant
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.14	[illegible]	[illegible]	5.41	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.90	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	141.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	51.24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.42	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.29	9.05	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	51.47	19.14	3.05	11.25	15.97	6.57	5.11	3.63	2.25	3.52	0.10	29.40	[illegible]	8.60	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.01	4.02	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	50.54	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.21	3.41	7.74	14.39	3.34	6.05	1.99	1.62	2.67	0.06	46.52	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.01	
	194.00	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.11	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	51.18	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Inaktiv. konstant
	186.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	17.48	3.56	10.19	16.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Aktivität etwa konstant
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	279.0	317	75.18	53.[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	159.50	280.0	*566	55.83	[illegible]	50.04	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	143.20	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.88	14.96	[illegible]	[illegible]			[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	147.00	247.0	566	8.57	6.11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]	[illegible]	65.83	[illegible]	0.66	
	164.75	296.0	566	64.00	46.06	[illegible]	11.65	3.60	11.38	12.15	5.93	5.23	3.49	2.20	3.12	0.12	26.41	[illegible]	[illegible]	Inaktiv. konstant
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	24.00	[illegible]	[illegible]	

[illegible] A 3

[illegible]	t[h]	T[°C]	RG	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]$\times 10^3$	Bemerk.
6	[illegible]	279.0*	1000	47.72	34.29	50.11	16.24	2.95	10.74	14.35	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Aktivität etwa konstant
	126.25	279.0	2522	34.55	24.01	49.87	17.18	4.39	9.30	15.66	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	11.67	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.94	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	1000	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	1000	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	1.72	
	[illegible]	[illegible]	1?4	11.09	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	1.47	-	[illegible]	[illegible]	3.32	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.14	[illegible]	[illegible]			[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	1.61	
	148.75	247.0	1000	11.96	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	1?4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.94	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.00	[illegible]	[illegible]	3.16	2.12	4.19	0.14	[illegible]	[illegible]	9.02	wechselnde Aktivität
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	54.64	24.91	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.57	4.59	[illegible]	4.83	0.15	[illegible]	2.60	6.63	
	167.00	293.0	1000	43.05	32.40	51.91	22.44	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.18	1.31	[illegible]	0.10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	169.50	280.5	1000	44.47	32.02	50.47	16.84	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.78	[illegible]	0.06	[illegible]	[illegible]	6.13	
	[illegible]	[illegible]	1000	48.72	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.06	46.68	[illegible]	6.72	
	[illegible]	[illegible]	1000	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.14	[illegible]	12.46	[illegible]	4.66	2.19	1.59	[illegible]	0.06	[illegible]	[illegible]	7.38	

Tabelle A 4: Anfahrphase, Katalysatortyp B

Versuch 10: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t[h]	T[°C]	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO}[bar]	$-r_{CO}\times 10^3$
[illegible]	214.0	10.30	13.24	24.78	3.47	3.50	1.40	7.35	1.22	3.68	-	-	0.94	-	78.44	3.54	[illegible]
[illegible]	213.0	8.62	10.47	23.00	3.44	3.76	1.06	6.66	1.19	3.40	-	-	0.83	-	79.68	3.52	0.46
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.35	4.74	1.37	7.85	1.40	4.06	-	-	0.96	-	75.27	3.65	0.54
[illegible]	[illegible]	14.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.18	3.71	-	-	0.87	-	78.97	3.41	0.75
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.60	5.57	-	-	1.46	-	69.84	3.34	1.07
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11.56	[illegible]	6.42	-	-	1.71	-	63.90	3.41	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.51	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.27	-	-	1.69	-	62.62	3.33	1.32
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.41	[illegible]	5.21	13.01	2.33	6.52	0.49	0.57	2.10	0.04	57.84	3.15	1.57
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.52	6.73	0.57	0.61	2.27	-	55.68	3.14	1.67
[illegible]	254.0	52.55	41.64	46.14	9.12	3.01	7.41	12.74	2.82	5.24	0.89	0.84	2.10	0.11	55.74	2.46	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11.57	[illegible]	7.02	[illegible]	2.19	[illegible]	4.12	[illegible]	42.14	1.56	[illegible]
[illegible]	271.0	[illegible]	60.74	49.38	15.25	1.11	13.13	10.79	8.20	3.08	2.22	1.76	3.97	0.16	39.69	1.30	[illegible]
[illegible]	276.0	86.42	64.73	49.34	16.53	1.06	14.13	10.03	11.34	[illegible]	3.64	2.02	5.43	0.21	32.75	0.94	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 4

Versuch 11: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t [h]	T [°C]	X [ ]	X [ ]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	4.52	4.79	20.36	2.70	2.02	-	3.84	-	0.99	-	-	-	-	30.44	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	4.30	5.55	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	5.37	7.38	28.46	3.58	3.63	0.49	6.29	0.74	2.88	-	-	-	-	82.39	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	5.71	6.58	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	8.98	10.93	38.66	8.71	5.33	1.12	8.74	1.34	4.70	-	-	0.44	-	69.63	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.85	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.02	0.03	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	44.36	33.01	48.18	6.95	3.38	5.94	12.64	2.72	5.54	1.43	1.33	2.39	0.08	57.60	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	55.52	39.41	49.94	9.13	2.72	7.61	13.04	3.38	5.15	1.66	1.18	2.40	0.08	53.66	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	61.15	44.52	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Tabelle A [illegible] Temperatur, [illegible]

Versuch [illegible] Temperatur [illegible]

t [h]	T [illegible]	X [ ]	X [ ]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] x 10³
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
140.0	500	31.58	60.97	50.03	14.71	1.22	12.71	10.57	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
149.5	500	31.65	62.49	50.28	14.38	1.25	12.77	10.36	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.28	12.43	11.05	9.19	3.20	3.52	2.04	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	C_3H_6	[illegible]	[illegible]	$t\text{-}C_4^=$	$c\text{-}C_4^=$	$n\text{-}C_4$	[illegible]	[illegible]	P_{CO} [bar]	$-r_{CO} \times 10^3$
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	32.46	[illegible]	[illegible]		[illegible]							[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.11	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]		-		-	68.94	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]				-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	1.36	-	51.11	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.80	14.35	2.00	[illegible]		-	1.71	-	55.08	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.01	2.19	[illegible]	-	-	2.04	-	52.08	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	28.11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47.69	13.08	3.35	9.39	[illegible]	4.40	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.06	42.11	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	61.29	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.47	2.18	4.33	0.14	34.35	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	44.02	51.67	[illegible]	[illegible]	12.87	[illegible]	8.59	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] Synthese bei konstanter Temperatur, Katalysatortyp [illegible]

Versuch 6: Temperatur 280 °C, Raumgeschwindigkeit 1000 Nl/lh

t [h]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	[illegible]	CH_4	C_2H_4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	$t\text{-}C_4^=$	$c\text{-}C_4^=$	$n\text{-}C_4$	[illegible]	[illegible]	P_{CO} [bar]	$-r_{CO} \times 10^3$
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.98	11.99	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]
75.5	55.76	45.96	[illegible]	[illegible]	2.67	10.13	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.12	[illegible]	[illegible]	[illegible]
85.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.69	10.27	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
95.5	[illegible]	[illegible]	52.03	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.93	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
105.5	60.90	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.35	[illegible]	[illegible]	2.41	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.84	[illegible]
[illegible]	[illegible]	42.22	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.16	15.25	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.08	[illegible]	2.16	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.57	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.06	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	68.02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.72	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.47	[illegible]	36.17	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	44.72	[illegible]	17.86	2.76	9.59	[illegible]	[illegible]	6.02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.91	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.63	9.65	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.31	0.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.50	0.10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.77	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.50	0.10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.13	9.00	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Tabelle A 5: Synthese bei konstanter Temperatur, Katalysatortyp C(1)

Versuch 32: Temperatur 265 °C (für t = 0.75 h T = 260 °C), Raumgeschwindigkeit 500 Nl/1h

τ [h]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	i+n-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	$-r_{CO} \times 10^3$
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.55	[illegible]	8.23	3.62	0.12	1.01	1.35	0.67	3.49	0.20	66.83	[illegible]	[illegible]
[illegible]	61.37	43.40	45.94	9.10	1.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Versuch [illegible]. Temperatur [illegible] °C [illegible] h, danach 280 °C, Raumgeschwindigkeit 500 Nl/1h

τ [h]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	i+n-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	$-r_{CO} \times 10^3$
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Versuch 29: Temperatur 280 °C, Raumgeschwindigkeit 500 Nl/1h

τ [h]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	i+n-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	$-r_{CO} \times 10^3$
[illegible]	58.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.86	8.69	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	56.76	[illegible]	[illegible]	10.48	2.11	9.81	[illegible]	4.31	2.12	2.19	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
26.0	54.98	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8.69	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.26	5.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	53.94	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10.18	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.52	3.62	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.62	3.38	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	13.20	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	51.18	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.21	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	49.44	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 8

Versuch 4: Temperatur 298 °C, Raumgeschwindigkeit 499 Nl/lh

t [h]	X_{CO} [-]	X_{H_2} [-]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	n+i C_4	t $C_4^=$	c-$C_4^=$	n-$C_4^=$	i-$C_4^=$	C_{5+}	r_{CO} [bar]...	[illegible]
[illegible]	73.68	56.19	46.61	14.18	1.05	13.30	7.31	12.72	[illegible]	3.28	1.72	6.72	0.30	37.01	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
30.0	70.62	51.00	46.74	[illegible]	1.73	12.04	9.80	9.05	2.80	3.53	1.95	4.88	0.19	39.24	1.61	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
124.75	72.80	53.23	47.25	16.44	2.69	8.74	15.37	5.21	5.10	3.45	2.26	3.00	0.09	37.65	1.55	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Fortsetzung Tabelle A 8:

Versuch 5: Temperatur 300 °C, Raumgeschwindigkeit 513 Nl/lh

t [h]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	[illegible]	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$1+i-C_4^=$	$t-C_4^=$	$c-C_4^=$	$n-C_4$	$i-C_4$	C_{5+}	p_{CO} [bar]	$r_{CO} \times$ [illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.34	15.30	8.55	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.40	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.13
[illegible]	70.05	[illegible]	49.03	15.26	2.16	12.62	13.26	9.05	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	31.12	1.00	[illegible]
[illegible]	69.24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.16	29.04	[illegible]	3.93
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.46	[illegible]	[illegible]	7.62	4.33	[illegible]	2.67	4.16	[illegible]	[illegible]	1.72	3.96
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.84	[illegible]	15.40	5.99	4.84	[illegible]	2.30	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.61	[illegible]
85.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.10	[illegible]	16.40	6.27	5.11	[illegible]	2.58	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.63	[illegible]
101.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.17	10.43	16.81	[illegible]	5.41	4.04	2.54	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.21	10.07	17.11	5.22	[illegible]	4.07	2.61	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.49
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.88	5.62	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	30.10	[illegible]	4.11
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.25	[illegible]	16.91	5.91	[illegible]	[illegible]	2.78	[illegible]	0.10	[illegible]	1.44	4.07
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.60	6.08	4.40	2.55	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.97	[illegible]	[illegible]	5.09	5.87	[illegible]	2.65	[illegible]	0.10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16.08	2.85	[illegible]	[illegible]	4.84	5.66	[illegible]	2.54	3.33	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.71	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.46	3.80	2.50	3.42	[illegible]	[illegible]	1.51	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.56	3.37	[illegible]	[illegible]	6.03	6.92	[illegible]	3.20	4.28	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.06	3.34	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.58	3.42	2.74	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.72	3.32
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.57	5.72	16.03	4.02	6.20	3.17	2.21	2.33	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.39
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.30	3.41	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.76	2.82	2.00	2.59	0.08	[illegible]	1.94	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.09	2.14	2.79	0.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.00	3.21	[illegible]	15.80	4.34	5.31	3.13	2.17	2.35	0.10	[illegible]	[illegible]	3.49
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.91	3.23	[illegible]	15.88	[illegible]	5.74	3.29	2.23	2.92	0.10	38.32	1.67	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.25	3.22	8.30	15.73	4.39	5.77	3.20	2.19	2.84	0.10	39.92	1.71	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.96	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.88	2.71	3.36	0.10	33.25	[illegible]	3.73
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7.45	2.96	[illegible]	2.81	0.06	37.87	[illegible]	3.45
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	13.63	4.30	[illegible]	16.33	3.16	7.46	2.44	1.87	2.42	0.06	40.75	[illegible]	3.29

[illegible] Katalysatoren

Versuch [illegible]: Raumgeschwindigkeit [illegible] Nl/h

t[h]	T[°C]	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$1+i-C_4^=$	$t-C_4^=$	$c-C_4^=$	$n-C_4$	$i-C_4$	C_{5+}	P_{CO}[bar]	$-r_{CO}\times10^{?}$
13.0	[illegible]	0.43	[illegible]	3.02	8.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91.20	3.86	0.02
19.0	207.0	0.26	[illegible]	1.59	4.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95.26	3.95	0.04
31.0	213.0	0.87	2.60	3.73	14.36	3.11	1.22	10.49	1.47	-	-	-	-	-	69.36	3.95	0.05
42.5	221.0	0.43	-	4.42	17.57	4.08	-	13.98	-	-	-	-	-	-	64.33	3.83	0.02
56.0	231.0	0.46	0.31	2.71	7.66	3.74	3.23	10.68	3.29	-	-	-	-	-	71.41	3.97	0.05
66.25	235.0	0.75	-	3.92	12.57	5.00	2.82	14.96	3.72	-	-	-	-	-	60.93	3.34	0.04
68.6	241.0	1.24	1.62	2.71	10.32	4.80	3.98	13.54	3.50	-	-	-	-	-	63.86	3.40	0.07
95.5	260.0	2.52	5.73	3.32	9.60	5.68	4.90	15.41	3.38	3.75	-	-	1.15	-	56.12	3.48	0.14
105.5	259.0	2.61	5.55	3.61	22.59	6.12	5.39	18.52	4.12	6.00	-	-	2.44	-	34.83	4.11	0.15
114.33	265.0	3.97	7.04	3.48	9.57	5.38	4.83	14.98	3.15	4.78	-	-	1.97	-	55.35	3.63	0.22
116.33	271.0	4.34	9.00	4.37	10.09	6.08	5.58	16.77	3.54	5.90	-	-	2.12	-	49.91	3.60	0.24
119.5	276.0	5.79	11.46	5.11	9.58	6.59	5.04	16.12	2.80	6.44	-	-	1.69	-	51.74	3.25	0.32
140.8	281.0	7.86	15.53	8.39	10.23	6.84	5.48	17.69	2.91	6.77	1.64	1.18	1.98	-	45.30	3.69	0.44
158.0	290.0	12.70	24.97	10.64	10.44	7.38	5.87	19.78	2.73	7.96	2.22	1.60	1.92	-	40.12	3.95	0.71
164.0	300.0	18.30	33.73	13.74	10.35	7.31	5.65	21.24	2.38	8.71	2.36	1.76	1.67	-	38.61	3.95	1.02
166.5	310.0	20.99	41.33	10.47	9.46	7.82	4.60	21.00	1.89	9.25	2.25	1.70	1.44	-	40.60	3.84	1.18
171.5	315.0	23.29	44.06	12.16	9.85	7.92	4.93	20.73	1.80	9.02	2.10	1.67	1.25	-	40.72	3.87	1.30

Versuch 35: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/1h

t[h]	T[°C]	X_{CO}[%]	X_{H_2}[%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$1+i-C_4^=$	$t-C_4^=$	$c-C_4^=$	$n-C_4$	$i-C_4$	C_{5+}	P_{CO}[bar]	$-r_{CO}\times10^{?}$
15.5	199.5	1.32	1.63	13.44	4.13	-	-	2.25	-	-	-	-	-	-	93.62	3.72	0.10
19.0	204.0	2.06	0.05	44.64	6.31	2.40	2.67	14.23	4.15	-	-	-	-	-	69.73	3.81	0.12
22.0	209.0	2.03	1.45	16.72	3.39	-	-	3.51	-	-	-	-	-	-	93.11	3.71	0.12
30.0	215.0	2.03	2.48	23.29	4.94	2.71	0.74	6.37	-	-	-	-	-	-	85.25	3.80	0.12
42.5	221.5	3.34	0.36	28.04	4.99	3.45	2.39	9.57	1.73	2.20	-	-	-	-	75.63	3.80	0.19
44.45	227.5	3.03	1.09	30.59	5.78	4.45	2.71	12.46	2.22	3.82	-	-	-	-	68.56	3.94	0.17
61.5	232.5	4.26	3.19	30.06	14.76	4.94	4.02	13.62	2.20	4.41	-	-	1.43	-	54.65	3.89	0.24
67.75	237.5	4.63	5.08	28.13	7.01	5.02	3.90	13.97	2.18	4.59	0.58	-	1.32	-	61.42	3.84	0.27
69.75	241.5	5.40	6.34	30.60	8.65	5.49	4.54	11.14	2.28	5.19	0.43	-	1.43	-	60.86	3.87	0.31
71.5	245.0	6.30	8.07	32.35	9.48	5.51	4.83	15.23	2.25	5.84	1.08	-	1.60	-	55.18	3.89	0.40
75.0	244.5	7.02	8.00	30.71	8.46	5.39	4.85	13.98	2.11	5.11	0.70	-	1.38	-	58.06	3.81	0.40
91.5	253.0	10.00	10.76	40.27	10.82	6.4[illegible]	6.85	19.97	3.06	7.82	2.23	1.66	2.33	-	38.79	3.87	0.57
[illegible].5	258.0	13.34	13.54	39.12	10.16	5.74	6.70	16.94	2.62	6.44	2.03	1.53	1.36	-	45.88	3.79	0.80
[illegible]	267.5	23.16	20.31	42.[illegible]	10.52	5.04	7.48	16.74	2.98	6.06	2.18	1.59	1.99	-	45.43	3.45	1.33
[illegible]	275.	34.66	36.57	36.76	11.46	3.55	3.89	15.16	4.61	4.72	3.26	2.09	2.63	0.03	43.34	3.30	1.39
[illegible]	[illegible].0	54.96	41.[illegible]	50.76	12.03	3.33	11.76	19.68	6.39	[illegible].94	4.03	2.58	3.26	0.14	24.25	2.37	3.16

Fortsetzung Tabelle A 9

Versuch 38: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/lh

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	r_{CO} x10
13.0	[illegible]	[illegible]	6.55	[illegible]	[illegible]	-	-	-	-	-		-	.	-	97.16	[illegible]	0.08
[illegible].07	207.0	[illegible]	2.31	[illegible]	2.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[illegible]	3.06	0.07
20.5	210.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	-	-	-	-	-			[illegible]	[illegible]	0.11
23.0	[illegible]	2.08	3.65	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	-	-	-	-	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
33.0	216.0	1.31	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.61	-	[illegible]	1.04	-	-	-	-	-	[illegible]	3.33	0.08
40.75	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.60	[illegible]	1.59	0.73	[illegible]	1.06	-	-	-	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
60.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.76	[illegible]	2.05	[illegible]	1.85	0.25	-	-		-	[illegible]	[illegible]	0.11

Versuch [illegible]: Raumgeschwindigkeit [illegible] Nl/lh

t [h]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	P_{CO} [bar]	r_{CO} x10
15.5	[illegible]	1.35	5.66	[illegible]	[illegible]	-	-	0.74	-	-	-	-		-	[illegible]	3.59	[illegible]
19.5	[illegible]	1.61	[illegible]	3.05	3.50	0.34	-	[illegible]	-			-	-	-	[illegible]	3.71	[illegible]
[illegible]	210.0	1.33	[illegible]	3.43	3.14	[illegible]	-	2.56	-	-	-	-	-	-	93.[illegible]	[illegible]	0.11
40.5	[illegible]	[illegible]	1.33	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	0.39	-	-	-	-	-	86.65	[illegible]	[illegible]
43.5	218.5	2.03	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.79	[illegible]	4.76	1.09	-	-	-	-	-	[illegible]	3.73	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.66	0.91	-	-	-	-	[illegible]	3.74	0.11
[illegible]	[illegible]	[illegible]	8.56	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.19	1.68	-	-		-	[illegible]	3.40	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3.64	11.26	[illegible]	3.37	3.89	[illegible]	[illegible]	1.49	2.99	-	-	0.43	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3.44	9.88	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.43	[illegible]	4.98	-	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	4.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.35	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	1.26	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	4.04	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.06	[illegible]	1.39	7.74	1.39	1.15	[illegible]	-	[illegible]	3.42	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.30	[illegible]	1.60	7.71	1.08	1.15	1.09	-	[illegible]	4.00	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.43	[illegible]	1.29	1.14	1.11	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.40	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.38	1.17	0.96	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Tabelle A 10: Syntheseuntersuchungen, partiell vergiftete Katalysatoren

Versuch 14: Temperatur 316 °C

t [h]	Gas	U_{CO} [-]	U_{H_2} [-]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	p_{CO} [bar]	$r_{CO}\times 10^3$
[illegible]	[illegible]	22.83	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.03	[illegible]	20.71	[illegible]	[illegible]	2.10	1.62	1.20	-	40.66	[illegible]	1.28
171.5	500	[illegible]	44.49	[illegible]	10.33	8.27	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.50	[illegible]	1.83	[illegible]	-	37.29	3.32	[illegible]
[illegible]	[illegible]	24.43	44.39	14.06	[illegible]	3.72	4.01	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.78	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	3.59	[illegible]
[illegible]	[illegible]	28.17	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.80	22.94	1.67	10.52	[illegible]	1.49	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
192.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	17.88	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.13	[illegible]	-	30.03	[illegible]	1.15
197.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.77	9.70	[illegible]	[illegible]	21.48	[illegible]	[illegible]	1.17	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
202.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10.39	[illegible]	5.08	21.65	[illegible]	11.10	[illegible]	[illegible]	0.74	-	[illegible]	[illegible]	1.10
209.5	[illegible]	23.22	[illegible]	[illegible]	10.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11.30	1.05	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
210.75	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.33	[illegible]	[illegible]	1.26	[illegible]	-	27.98	[illegible]	1.45
[illegible]	[illegible]	30.72	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	26.00	[illegible]	[illegible]	1.22	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	34.33	[illegible]	[illegible]	12.53	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.35	1.36	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	30.54	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.54	13.07	1.35	1.31	1.02	-	28.15	3.33	[illegible]
[illegible]	[illegible]	43.24	[illegible]	32.03	[illegible]	[illegible]	[illegible]	25.78	1.53	12.49	1.27	1.29	1.06	-	30.00	3.19	[illegible]
[illegible]	[illegible]	41.80	[illegible]	25.39	9.29	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.17	[illegible]	1.19	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.23	[illegible]	[illegible]	23.65	1.11	[illegible]	1.09	1.10	0.84	-	[illegible]	3.70	[illegible]
236.8	[illegible]	37.66	64.74	19.61	9.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.96	[illegible]	0.93	1.02	0.75	-	41.49	3.74	[illegible]
238.0	1064	25.56	[illegible]	[illegible]	12.02	10.72	3.57	24.76	1.02	13.95	0.74	0.82	[illegible]	-	31.61	[illegible]	3.05
239.3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16.71	11.96	10.35	[illegible]	24.30	[illegible]	[illegible]	0.65	0.76	0.74	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] Tabelle A 10

Versuch [illegible]:

t [h]	[illegible]	T [°C]	X_{CO} [%]	X_{H_2} [%]	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	1+1-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	n-C_4	i-C_4	C_{5+}	p_{CO} [bar]	p_{H_2} [bar]	r [illegible] x10[illegible]	Bemerkungen
[illegible]	5.00	[illegible]	[illegible]	41.31	51.34	[illegible]	4.0[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.13	4.17	2.69	3.39	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	nicht vergifteter
140.[illegible]	[illegible]	280.0	53.24	[illegible]	47.52	15.[illegible]	3.31	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Kat[illegible]
[illegible]	5.00	280.0	6.31	[illegible]	49.67	17.84	15.36	5.98	[illegible]	[illegible]	13.07	[illegible]	[illegible]	1.35	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	erste Giftaufgabe erfolgt
[illegible]	[illegible]	[illegible]	6.40	14.1[illegible]	27.65	11.36	10.75	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9.99	[illegible]	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	5.00	[illegible]	4.99	[illegible]	20.70	[illegible]	11.05	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.39	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.6[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	5.00	280.0	5.76	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	20.36	1.11	[illegible]	[illegible]	-	0.45	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	5.00	[illegible]	5.67	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	10.7[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	21.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	20.38	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.53	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	14.23	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.54	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	21.16	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	27.36	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	23.70	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	21.52	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	8.13	15.15	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	4.03	[illegible]	0.45	zweite Giftaufgabe erfolgt
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.07	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	-	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	3.30	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16.86	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	3.02	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	43.72	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	29.69	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	9.57	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	33.78	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	10.46	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

* geänderte [illegible]

Anhang B: Vorversuche

Vor Beginn der Syntheseversuche wurde das Verweilzeitverhalten sowie die katalytische Eigenaktivität des Reaktionssystems überprüft.

1. Verweilzeitverhalten

Durch Impulsmessungen wurde die äußere Altersverteilung des Reaktionssystems bestimmt (vergl. Abbildung B 1). Die Messungen erfolgten bei P= 2 bar und Raumtemperatur. Durch den Kreislaufreaktor wurde mit bekannter Geschwindigkeit ein H_2-Strom geleitet. Am Reaktoreingang wurde als Markierungssubstanz Argon (jeweils 10 ml) mit einer Gasspritze über ein Septum injiziert. Das Argon-Antwortsignal wurde am Reaktorausgang mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Um die starken Störungen des Signals (bedingt durch die von der Pumpe erzeugten Druckstöße) abzuschwächen, wurde parallel zum Schreibereingang ein Kondensator geschaltet, so daß eine auswertbare Antwortfunktion erhalten wurde.

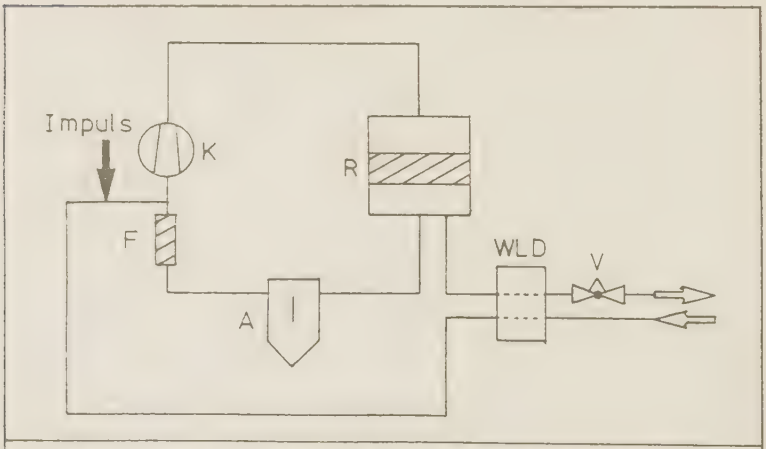


Abbildung B1: Messung der Verweilzeitverteilung

In Tabelle B 1 sind die Meßbedingungen und die Ergebnisse, die unter Verwendung des Kaskadenmodells erhalten wurden, zusammengestellt. Abbildung B 2 zeigt die geglätteten Verweilzeitkurven, die Werte für t= 0 min wurden extrapoliert.

Tabelle B 1: Bedingungen und Ergebnisse der Verweilzeitmessungen(T= 20 °C, P= 2 bar, Markierung: 10 ml Ar)

Messung Nr.	$\dot{V}_{H_2}$ [Nl/h]	Kreislaufverhältnis	$\bar{t}$[min]	s_t^2[min^2]	j*
1	10.7	106	2.2	4.5	1.1
2	10.7	106	1.8	2.8	1.2
3	31.7	36	0.8	0.9	0.7
4	31.7	36	0.8	0.7	0.9

* Kesselzahl nach dem Kaskadenmodell

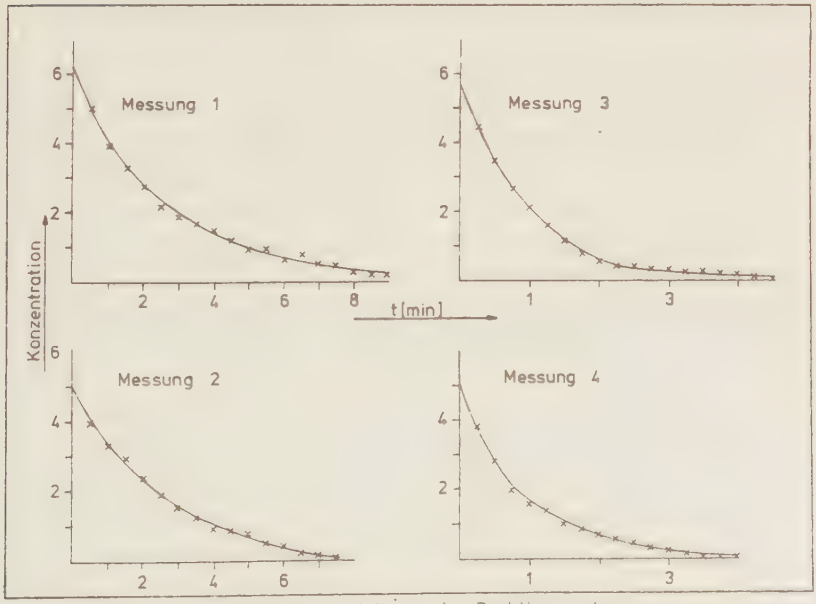


Abbildung B2: Verweilzeitverteilung im Reaktionssystem

Die Messungen erfolgten bei zwei unterschiedlichen Durchsätzen. Die Förderleistung der Pumpe durch das Reaktionssystem wurde zu 9.5 l/min ermittelt. Der Quotient aus Fördermenge und dem auf Betriebsbedingungen korrigierten Durchsatz ergibt das Kreislaufverhältnis. Die so berechneten Werte (siehe Tabelle B 1) liegen deutlich über dem von Berty /111/ angegebenen Grenzwert von 20, so daß für das System Rührkesselverhalten zu erwarten ist. Unter Synthesebedingungen, das heißt bei höheren Drücken, ist eine weitere Verbesserung des Kreislaufverhältnisses zu erwarten, da der Volumendurchsatz durch den Reaktor geringer wird.

Die Auswertung der Verweilzeitmessungen nach dem Kaskadenmodell liefert für die Kesselzahl j Werte, die nahe bei 1 liegen. Die Streuung der Werte muß auf Fehler bei der Aufgabe der Markierung und auf die Störungen des Antwortsignals zurückgeführt werden. Neben dem Kreislaufverhältnis bestätigt auch das Ergebnis dieser Messungen, daß das Reaktionssystem mit guter Näherung als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden kann.

2. Leerraumversuch

Um sicher festzustellen, daß unter Synthesebedingungen eine Wandreaktion im Reaktor keinen Beitrag zur Umsetzung liefert, wurde ein Leerraumversuch durchgeführt. Die Betriebsbedingungen und die Ergebnisse des Versuches faßt die Tabelle B 2 zusammen.

Tabelle B 2: Leerraumversuch, Bedingungen und Ergebnisse

Synthesegas	$CO : H_2 : Ar = 40.7 : 38.8 : 20.5$		
Druck	10 bar		
Temperatur	205.5 °C (2 h) bis 298 °C (nach 6 h)		
Volumenstrom	13.5 Nl/h		
Versuchsdauer	10 h		
t [h]	5	8	10
X_{CO} [%]	2.9	3.1	0.6
X_{H_2} [%]	-0.9	-0.2	-2.6

Die Bildung von Syntheseprodukten (Kohlenwasserstoffe, CO_2) wurde nicht festgestellt; die um den Wert null schwankenden Umsätze liegen in der Größenordnung der zu erwartenden Meßfehler.

Ein Beitrag zur Umsetzung durch Wandreaktion ist zu vernachlässigen.

Anhang C: Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransporteinfluß auf die Reaktion

Zum Einfluß von Stoff- und Wärmetransport auf die Meßergebnisse wurden die nachstehend beschriebenen Abschätzungen durchgeführt. Im einzelnen wurde auf den Einfluß

- des Wärmeübergangs durch den Gasfilm um das Pellet
- des Stofftransports im Film
- eines Temperaturgradienten im Pellet
- der Porendiffusion

geprüft.
Hierzu wurden aus den Untersuchungen an den verschiedenen Katalysatortypen Meßpunkte mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgewählt, da hier Transporteffekte am stärksten ausgeprägt sein würden.

Die in Tabelle C 1 enthaltenen Meßpunkte wurden ausgewertet.

In Tabelle C 1 sind unter anderem auch die Partialdrücke der fünf wichtigsten Komponenten im Reaktionsgemisch aufgeführt. Hierbei wurden in den Wert für Argon die übrigen nicht einzeln erfaßten Komponenten einbezogen, so daß die Addition der fünf angegebenen Partialdrücke den Gesamtdruck von 10 bar ergibt.

Dieses Verfahren wurde gewählt, um eine überschlägige Ermittlung von Stoffgrößen, die für die verschiedenen Abschätzungen erforderlich sind, zu vereinfachen.

Tabelle C 2 enthält einige für die Berechnungen benötigte Größen des Reaktionssystems und des Katalysators.

Tabelle C 1: Meßpunkte zur Prüfung auf Transportlimitierung

Kat.typ	A		B	C(1)		D
Vers.Nr.	19	19	11	29	4	14
t [h]	174	144.25	123.5	20.0	184.37	230.75
T [°C]	245	280	279	280	298	316
p_{CO} [bar]	3.85	3.29	1.11	1.95	1.36	3.19
p_{H_2} [bar]	3.62	3.26	2.22	2.76	2.44	2.08
p_{Ar} [bar]	0.20	0.72	2.49	1.70	2.18	0.81
p_{CO_2} [bar]	0.02	0.17	0.35	0.23	0.38	0.21
p_{CH_4} [bar]	2.31	2.56	3.82	3.37	3.65	3.71
$-r_{CO} \times 10^3 \left[\frac{mol}{g_{Kat} h}\right]$	1.11	9.05	4.44	3.46	4.53	2.42

Tabelle C 2: Größen zur Beschreibung des Katalysators und des Reaktionssystems

Pelletdurchmesser (volumengleiche Kugel)	d_p	0.46	cm
Pelletdichte	ρ_p	2.83	g/cm^3
relatives Zwischenkornvolumen *	ε	0.39	
Schüttdichte	ρ_s	1.75	g/cm^3
Porosität des Katalysators **	Θ	0.06	
spezifische Oberfläche	O_s	5.68	cm^2/g
" "	a	9.94	cm^2/cm^3
Labyrinthfaktor ***	τ	3	
Porenfläche	O_p	12	m^2/g
mittlerer Porenradius	r_p	3.5	nm
Gasumlaufgeschwindigkeit	$\dot{V}_u$	9	l/min
Querschnittsfläche der Katalysatorzelle	F	9.62	cm^2

* Ermittelt aus Schüttdichte und Pelletdichte

** Abgeschätzt aus Katalysatordaten (Tabelle 5.9) nach /124/

*** Angenommener Wert nach Daten aus /124/

Für den mittleren Porenradius wurde als typischer Wert für den Mesoporenbereich 3.5 nm eingesetzt (vergl. Tabelle 5.9). Der hier benutzte Wert für die Porenfläche ergibt sich durch eine Subtraktion der Makroporenfläche von der BET-Oberfläche als typischer Wert.

Wärmetransport durch den Gasfilm

Nach zwei Methoden wird überprüft, ob ein Temperaturgradient im Gasfilm um das Pellet die Ergebnisse beeinflußt. Zunächst wird die Größe des Temperaturgradienten abgeschätzt, dann wird durch eine von Mears /129/ vorgeschlagene Methode der Einfluß des Wärmetransportes auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Für den Wärmeübergang gilt die Beziehung:

$$\dot{q} = h\,(T_s - T)$$

Die Differenz zwischen der Oberflächentemperatur T_s und der Umgebungstemperatur T kann aus der abzuführenden Wärmemenge und der Wärmeübergangszahl h ermittelt werden. $\dot{q}$ wird aus der Verbrauchsgeschwindigkeit für Kohlenmonoxid $(-r_{CO})$ und der Reaktionsenthalpie ΔH_{CO} bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pellets berechnet. Für ΔH_{CO} wurde ein Wert von -165 kJ/mol eingesetzt, der sich für die Reaktion

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons (-CH_2-) + H_2O$$ (bezogen auf die Bildung von n-Hexan)

ergibt.
Bei Berücksichtigung des Wassergasgleichgewichtes wird der Absolutwert der Reaktionsenthalpie bezogen auf den CO-Verbrauch kleiner, so daß der oben angegebene Wert der maximal mögliche ist.

Die Wärmeübergangszahl h wurde nach bekannten Methoden aus dem Colburn-Koeffizienten für den Wärmetransport j_H ermittelt. Es gilt /123, 124/

$$j_H = \frac{h}{c_p \cdot G} \cdot Pr^{2/3} \qquad \text{mit } Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k}$$

G = Massengeschwindigkeit g/s · cm^2

Die Wärmekapazität C_p, die Viskosität μ und die Wärmeleitfähigkeit k wurden aus Daten für die reinen Komponenten /125/ bestimmt. Zur Berechnung der Viskositäten der Mischungen wurde eine Methode von Wilke /126, 127/ benutzt. Die Wärmeleitfähigkeit der Mischungen wurde nach einem analogen Verfahren von Mason und Saxena /128/ ermittelt.

Für den Colburn-Faktor j_H gilt im Festbett /123/:

$$j_H = 0.91 \cdot Re^{-0.51} \cdot \Psi \qquad (Re < 50)$$
$$j_H = 0.61 \cdot Re^{-0.41} \cdot \Psi \qquad (Re > 50)$$

Dabei ist die Reynoldszahl folgendermaßen festgelegt:

$$Re = \frac{G}{a \cdot \mu \cdot \Psi}$$

Ψ ist ein Formfaktor, der die Abweichungen der Pellets von der Kugelgestalt berücksichtigt ($\Psi = 0.91$).

Tabelle C 3 faßt die Ergebnisse zur Berechnung der Temperaturgradienten zusammen:
Die Temperaturgradienten liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß ein Einfluß des Wärmetransports im Film ausgeschlossen werden kann.

Tabelle C 3: Temperaturgradienten im Gasfilm

Vers.Nr.	T [°C]	j_H	h [W/cm^2 · K]	q [W/cm^2]	ΔT [°C]
19	245	0.145	5.6×10^{-2}	9.0×10^{-3}	0.2
19	280	0.146	5.4×10^{-2}	7.3×10^{-2}	1.4
11	279	0.129	4.9×10^{-2}	3.6×10^{-2}	0.7
29	280	0.136	5.1×10^{-2}	2.8×10^{-2}	0.5
4	298	0.136	5.0×10^{-2}	3.7×10^{-2}	0.7
14	316	0.143	4.7×10^{-2}	1.9×10^{-2}	0.4

Nach Mears /129/ muß die folgende Ungleichung erfüllt sein, um einen Einfluß eines Temperaturgradienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der 5 % überschreitet, ausschließen zu können.

$$\frac{|-\Delta H_{CO}| \cdot |r_{CO}| \cdot P_p}{h \cdot T} < \frac{0.15 \cdot R \cdot T}{E_a} \qquad R_p = \text{Partikelradius}$$

Zur Abschätzung wurde für die Aktivierungsenergie E_a einheitlich ein Wert von 126 kJ/mol eingesetzt.

Tabelle C 4: Kriterium zur Prüfung auf Wärmetransporthemmung im Film nach Mears /128/

Vers.Nr.	T [°C]	Kriterium
19	245	$7.1 \times 10^{-4} < 5.1 \times 10^{-3}$
19	280	$5.6 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
11	279	$3.0 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
29	280	$2.3 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
4	298	$2.9 \times 10^{-3} < 5.7 \times 10^{-3}$
14	316	$1.6 \times 10^{-3} < 5.8 \times 10^{-3}$

Das Kriterium ist in der Regel erfüllt, eine Ausnahme bildet der Wert aus Versuch 19 bei 280 °C. Hier sind die Werte etwa gleich groß. Im allgemeinen kann aber davon ausgegangen werden, daß Temperaturgradienten im Film nicht berücksichtigt werden müssen.

Stofftransportwiderstand im Gasfilm

Zur Prüfung auf Stofftransporteinflüsse im Gasfilm wird die abgeschätzte Transportgeschwindigkeit mit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit verglichen und ein von Mears /129/ aufgestelltes Kriterium ausgewertet.

Die Stofftransportgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\dot{N} = k_c \cdot (C - C_s) \qquad [mol/s \cdot cm^2]$$

wobei die Stoffübergangszahl k_c aus dem Colburnkoeffizienten für den Stofftransport j_D ermittelt werden kann /124/.

$$j_D = \frac{k_c \cdot \rho}{G} \cdot Sc^{2/3}$$

Der zur Berechnung der Schmidtzahl erforderliche Diffusionskoeffizient für CO im Gasgemisch wurde nach einer in /124/ beschriebenen Methode abgeschätzt.

Für j_D gilt weiter /124/:

$$j_D = \frac{0.357}{\varepsilon \cdot Re^{0.359}}$$

so daß k_c berechnet werden kann.

Bei Annahme einer Transportlimitierung im Film, das heißt $C_s = 0$, kann aus k_c und C_{CO} $\dot{N}$ berechnet und mit der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C 5 enthalten.

Tabelle C 5: Transportgeschwindigkeit im Gasfilm und Reaktionsgeschwindigkeit

Vers.Nr.	T [°C]	k_c [cm/s]	C_{CO} [mol/cm³]	$\dot{N}$ [mol/h h Kat]	$-r_{CO\,gemessen}$ [mol/h g Kat]
18	245	3.33	9.26×10^{-5}	6.2	1.11×10^{-3}
19	280	3.27	7.24×10^{-5}	4.8	9.05×10^{-3}
11	279	2.93	2.46×10^{-5}	1.5	4.44×10^{-3}
29	280	3.08	4.29×10^{-5}	2.7	3.46×10^{-3}
4	298	3.03	2.89×10^{-5}	1.8	4.53×10^{-3}
24	316	3.15	6.61×10^{-5}	4.3	2.42×10^{-3}

In allen Fällen ist die abgeschätzte Transportgeschwindigkeit um Größenordnungen höher als die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Einfluß der Filmdiffusion kann daher ausgeschlossen werden.

Nach Mears /129/ ist die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Stofftransporthemmung im Gasfilm kleiner 5 %, wenn das folgende Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{r_{CO}}{C} \cdot \frac{R_p}{k_c} < \frac{0.15}{n}$$

Nimmt man für die Reaktionsordnung 1 an, so muß die linke Seite kleiner 0.15 sein. Tabelle C 6 enthält die berechneten Werte.

Tabelle C 6: Kriterium für Filmdiffusion nach Mears /129/

Vers.Nr.	T [°C]	r_{CO} [mol/cm^3·s]	$\frac{r_{CO} \cdot R_p}{C \cdot r_c}$
19	245	5.4×10^{-7}	4×10^{-4}
19	280	4.4×10^{-6}	4×10^{-3}
11	279	2.2×10^{-6}	7×10^{-3}
29	280	1.7×10^{-6}	3×10^{-3}
4	298	2.2×10^{-6}	6×10^{-3}
14	316	1.2×10^{-6}	1×10^{-3}

In allen Fällen ist das Kriterium erfüllt. Die Reaktion wird nicht durch Stofftransport im Gasfilm limitiert.

Abschätzung von Temperaturgradienten im Pellet

Nach Anderson /130/ ist der Einfluß eines Temperaturgradienten im Pellet kleiner als 5 %, wenn das folgende Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{(-\Delta H_{CO}) \cdot r_{CO} \cdot R_p^2}{T \cdot \lambda} \cdot \frac{3 \cdot \dots \cdot R}{4 \cdot E_a}$$

Nach Literaturdaten /131/ ist für λ ein Wert zwischen 4×10^{-2} und 4×10^{-3} W/cm·K zu erwarten. Die folgenden Berechnungen wurden mit dem ungünstigeren Wert von 4×10^{-3} W/cm·K durchgeführt. Tabelle C 7 enthält die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle C 7: Einfluß eines Temperaturgradienten im Pellet (nach Anderson /131/)

Vers.Nr.	T [°C]	$\frac{(-\Delta H_{CO}) \cdot r_{CO} \cdot R_p^2}{T \cdot \lambda}$	$\frac{3 \cdot \dots \cdot R}{4 \cdot E_a}$
19	245	2.3×10^{-3}	2.6×10^{-2}
19	280	1.7×10^{-2}	2.7×10^{-2}
11	279	8.5×10^{-3}	2.7×10^{-2}
29	280	6.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}
4	298	8.4×10^{-3}	2.8×10^{-2}
14	316	4.4×10^{-3}	2.9×10^{-2}

Das Kriterium ist in allen Fällen erfüllt, so daß das Pellet jeweils als isotherm angesehen werden kann.

Der Transport der Reaktanden und Produkte in den Poren des Katalysators kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Hier werden zwei Grenzfälle betrachtet:

- Die innere Oberfläche des Katalysators ist dem Reaktionsgas direkt ausgesetzt
- Der Transport der Reaktanden und Produkte erfolgt durch Diffusion in den mit flüssigen Wachsen gefüllten Poren

Weitere Einflüsse wie zum Beispiel Konvektion (durch Siedevorgänge im Wachs, durch nicht volumenkonstante Reaktion), Strömungsvorgänge durch einen Ausfluß von flüssigen Kohlenwasserstoffen entsprechend der Menge, die in den Poren nachgebildet wird oder Oberflächendiffusion werden bei der Betrachtung nicht berücksichtigt.

1. Diffusion in wachsfreien Poren

Eine Abschätzung der mittleren freien Weglängen unter Reaktionsbedingungen zeigt, daß neben der Gasdiffusion auch die Knudsendiffusion berücksichtigt werden muß.
Der effektive Knudsendiffusionskoeffizient, der effektive Gasdiffusionskoeffizient und der sich ergebende Gesamtkoeffizient werden nach Satterfield [124] berechnet.

Es gilt: $$D_{K,eff} = 19400 \cdot \frac{\varepsilon^2}{\tau^2 \cdot S_p} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$D_{CO,eff} = \frac{D_{CO} \cdot \varepsilon}{\tau}$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{CO,eff}} + \frac{1}{D_{K,eff}}$$

Die so berechneten Werte finden sich in Tabelle C 8.

Nach Satterfield kann ein modifizierter Thiele-Modulus Φ_s auf dem folgenden Wege aus experimentell zugänglichen Werten ermittelt werden.

$$\Phi_s = \frac{R_p^2}{D_{eff}} \left(-\frac{1}{V_C} \cdot \frac{dn}{dt}\right) \cdot \frac{1}{C_s}$$

Die Verbrauchsgeschwindigkeit an CO, das heißt $\left(\frac{1}{V_C} \cdot \frac{dn_{CO}}{dt}\right)$, ist hier nicht, wie in den Tabellen C 1 und C 2 auf ein Einheitsvolumen der Katalysatorschüttung bezogen, sondern auf ein Einheitsvolumen des Katalysatorpellets. Für die Oberflächenkonzentration C_s kann, da eine Stofftransporthemmung im Film ausgeschlossen wurde, die Gasphasenkonzentration C eingesetzt

Tabelle C 8: Porennutzungsgrad bei Annahme von Gasphasendiffusion

Vers.Nr.	T [°C]	$D_{CO,eff}$ $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$	$D_{K,eff}$ $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$	D_{eff} $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$	Φ_s	η
19	245	1.7×10^{-3}	3.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	1.9	ca. 0.33
13	280	1.7×10^{-3}	3.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	13.2	ca. 0.4
11	279	1.3×10^{-3}	2.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	32.7	ca. 0.12
29	280	1.4×10^{-3}	3.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	13.3	ca. 0.5
4	298	1.4×10^{-3}	2.9×10^{-4}	2.4×10^{-4}	27.5	ca. [illegible]
14	316	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	6.1	ca. 0.7

werden. Aus dem Wert für Φ_s kann dann aus einer Auftragung von $\Phi_s = \phi_s^2 \cdot \eta$ gegen η der Porennutzungsgrad η ermittelt werden (/124/, S. 146; Abschätzung für Kinetik erster Ordnung, isothermes Pellet).

Tabelle C 8 faßt die Ergebnisse zusammen.
Unter den oben genannten Voraussetzungen liegt ein Einfluß der Porendiffusion auf die Ergebnisse vor.

2. Diffusion durch wachsgefüllte Poren

Zur Abschätzung wird das gleiche Konzept wie oben benutzt. Einige der einzusetzenden Daten müssen jedoch den jetzt geltenden Bedingungen angepaßt werden.

Der Diffusionskoeffizient von CO in flüssigen Wachsen wurde von Anderson und Hofer /11, 132/ zu 1.2×10^{-4} cm^2/s berechnet (C_{30}-KW bei 250 °C), bei Berücksichtigung der Pelletporosität und des Labyrinthfaktors erhält man den Wert:

$$D_{eff,fl} = 2.4 \times 10^{-6} \; cm^2/s$$

Für die Oberflächenkonzentration C_s werden Werte eingesetzt, die aus Löslichkeitsmessungen für CO in Paraffinwachsen /133/ abgeschätzt wurden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle C 9 aufgeführt.

Tabelle C 9: Porennutzungsgrad bei Annahme einer Diffusion durch wachsgefüllte Poren

Vers.Nr.	T [°C]	C_{CO} [mol/cm^3]	Φ_s	η
19	245	3.1×10^{-5}	619	In allen Fällen kleiner als 0.0[illegible]
19	280	2.7×10^{-5}	5800	
[illegible]	279	8.3×10^{-6}	9300	
19	280	1.5×10^{-5}	4000	
[illegible]	298	1.0×10^{-5}	7900	
14	316	2.6×10^{-5}	1600	

Bei Annahme einer Diffusion durch die flüssigen Wachse in den Poren muß sehr starke Porendiffusion berücksichtigt werden.

Anhang D: Ergänzende Unterlagen zur Gaschromatographie

Auf eine genaue Beschreibung der Schaltvorgänge zwischen den einzelnen Säulen soll hier verzichtet werden. Tabelle D 1 stellt die verwendeten Säulen und ihre Aufgaben im Trennungsgang zusammen. Tabelle D 2 enthält die Betriebsbedingungen bei der GC-Analyse. Abbildung D 1 zeigt ein typisches Chromatogramm. Die Zuordnung der Peaks zu den Retentionszeiten und den bei der Auswertung verwendeten Eichfaktoren erfolgt in Tabelle D 3.

Tabelle D 1: In der Schaltung verwendete Trennsäulen (Säulendurchmesser jeweils 1/8")

Nr.	Länge	Füllung	Trennaufgabe
1 A	17'	28 % Bis (EE) A + 4.7 % Squalan + 2 % Carbowax 1540 auf Chromosorb PAW, 80/100 mesh	1 A bis C in Serie geschaltet, Probe aus der ersten Gasschleife, Trennung von CO_2 sowie der C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe (außerdem treten einige nicht auswertbare Summenpeaks auf)
1 C	12 "	wie 1 A	
1 B	18 "	1 % Tetraäthylenglycoldimethyläther auf Porasil C, 80/100 mesh	
2	4'	Porapak N, 80/100 mesh	Säulen 2 und 3 zunächst in Serie geschaltet, Probe aus der zweiten Schleife, Abtrennung von H_2 für die Obertragung im HTS-System. Auf Säule 2 werden CO_2, C_2H_4 und C_2H_6 getrennt. Auf Säule 3 werden Ar, (N_2), CH_4 und CO getrennt.
3	5'	Molekularsieb 13X, 80/100 mesh	

Tabelle D 2: Analysenbedingungen

Säulentemperatur	52 °C
Temperatur HTS	490 °C
Vordruck He	4.2 bar
Vordruck N_2	4.15 bar
Trägergasstrom He (Säulen 1 A-C)	29 ml/min
He (Säulen 2 u.3)	30 ml/min
N_2	52 ml/min
Probeschleife 1	1 ml
Probeschleife 2	1 ml
Dauer eines Analysenganges	42 min

Tabelle D 3: Zuordnung der Peaks (vergl. Abbildung D 1), Retentionszeiten, Eichfaktoren *

Peak Nr.	t [s]	Substanz+	Eichfaktor gemessen	Eichfaktor Lit.wert
1	ca. 100	Schaltpeak	-	-
2	175	Summenpeak	-	-
3	219	Summe der C_2-KW	-	-
4	232	CO_2	0.881	0.749
5	301	C_3H_8	0.511	0.542
6	340	C_3H_6	0.595	0.546
7	419	i-C_4H_{10}	0.435	0.431
8	526	n-C_4H_{10}	0.478	0.423
9	608	1-+i-C_4H_8	0.425	0.437
10	714	t-C_4H_8	0.491	0.422
11	789	c-C_4H_8	0.388	0.412
12	1298,1367	Schaltpeaks	-	-
13	1381	H_2	3.83	-
14	1432	CO_2	0.726	0.749
15	1476	C_2H_4	0.654	0.733
16	1511	C_2H_6	0.654	0.702
17	1766	Schaltpeak	-	-
18	1801	Ar	0.881	-
19	1849	N_2	-	0.819
20	1948	CH_4	1	1
21	1995	CO	0.915	0.859

* Eichfaktoren auf Methan bezogen (zur Berechnung von V% o.mol%)

\+ Die Schaltpeaks entstehen durch Ventilumschaltungen

Die in Tabelle D 3 angegebenen Faktoren sind geeignet, aus den gemessenen Flächen direkt Volumen% oder mol% zu ermitteln.

$$V\%_i = \frac{F_i \times Faktor_i \times V\%_{CH_4,Eichung}}{F_{CH_4,Eichung}}$$

Die Abweichung der gemessenen Faktoren von den Literaturwerten ist nicht systematisch. Sie ist wahrscheinlich durch die angewandte Integrationsmethode des Integrators begründet.

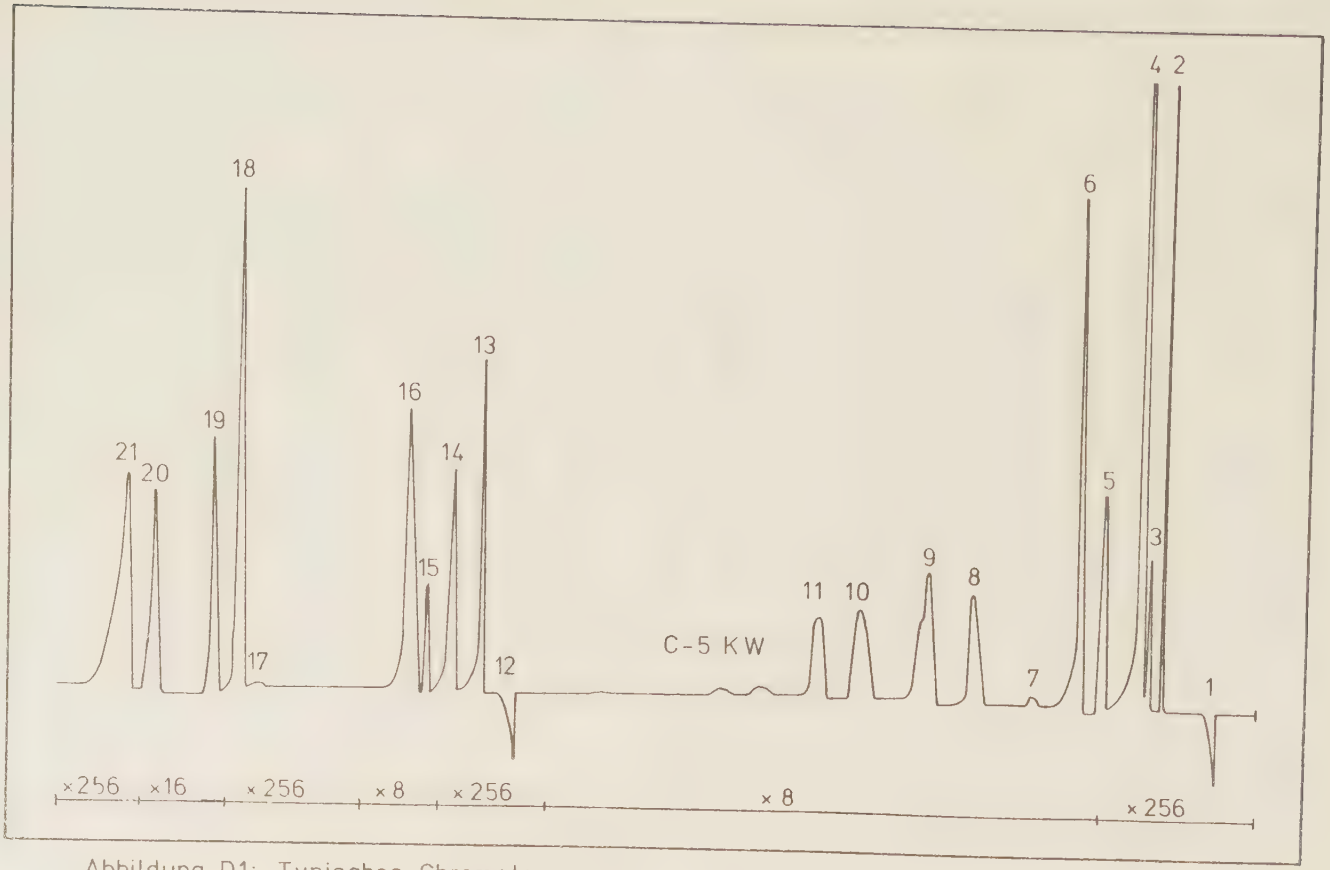


Abbildung D1: Typisches Chromatogramm

Anhang E: Symbolverzeichnis

a	spezifische Oberfläche	cm^2/cm^3
A	Parameter der Schulz-Flory-Verteilung $A = (1 - W)^2/W$	
C_i	Konzentration der Komponente i	mol/cm^3
$C_{S,i}$	Oberflächenkonzentration am Katalysator	mol/cm^3
C_o	Wärmekapazität (massenbezogen)	J/g K
d_p	Pelletdurchmesser (volumengleiche Kugel)	cm
D_i	Diffusionskoeffizienz für Komponente i	cm^2/s
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient im Katalysator	cm^2/s
D_K	Knudsendiffusionskoeffizienz	cm^2/s
$D_{eff,fl}$	effektiver Diffusionskoeffizienz in mit einer flüssigen Phase gefüllten Poren	cm^2/s
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
G	Massengeschwindigkeit	$g/s\ cm^2$
h	Wärmeübergangszahl	$W/cm^2\ K$
$-\Delta H_i$	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
j_D	Colburn-Koeffizient für den Stofftransport	
j_H	Colburn-Koeffizienz für den Wärmetransport	
k	kinetische Konstante, $k = k_o \exp(-E_a/RT)$	
k	Wärmeleitfähigkeit (von Gasen)	W/cm K
k_c	Stoffübergangszahl	cm/s
K_p	Gleichgewichtskonstante	
m_{Kat}	Katalysatormasse	g
m_n	Massenanteil der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl n (Schulz-Flory-Verteilung)	
M	Molgewicht	g/mol
n	Reaktionsordnung	
n	Kohlenstoffzahl eines Kohlenwasserstoffs	
n_a	adsorbierte Menge	mol
n_m	Monoschichtkapazität	mol
$\dot{n}_i$	Molenstrom der Komponente i	mol/h
$\dot{N}$	Molenstrom (flächenbezogen)	$mol/s\ cm^2$
O_p	Porenfläche	m^2/g

O_s	spezifische Oberfläche	cm^2/g
P	Gesamtdruck	bar
P_i	Partialdruck der Komponente i	bar
Pr	Prandtl-Zahl	
$\dot{q}$	Wärmestrom	$J/cm^2\ s$
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit für die Komponente i	$mol/h\ g_{Kat}$
	$-\frac{1}{V_c}\cdot\frac{dn}{dt}$ Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Katalysatorvolumen	$mol/cm^3{}_{Kat}{}^s$
r_p	(mittlerer) Porenradius	nm
Re	Reynolds-Zahl	
RG	Raumgeschwindigkeit	Nl/lh
R_p	Pelletradius	cm
S	Standardabweichung	
Sc	Schmidt-Zahl	
t	Zeit, (Betriebszeit)	s, (h)
T	Temperatur	°C, K
T_s	Oberflächentemperatur des Katalysators	°C, K
V	Volumenstrom	Nl/h
V_p	Porenvolumen	cm^3/g
W	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	
X_i	Umsatz der Komponente i	%
ε	relatives Zwischenkornvolumen	
η	Porennutzungsgrad	
Θ	Porosität des Katalysators	
λ	Wärmeleitfähigkeit des Katalysators	W/cm K
μ	(dynamische)Viskosität	g/s cm
ρ	Dichte	g/cm^3
ρ_p	Pelletdichte	g/cm^3
ρ_S	Schüttdichte des Katalysators	g/cm^3
σ_i	Selektivität für die Komponente i	C-Atom-%
τ	Labyrinthfaktor	
ϕ_S	Thiele-Modulus	
$\bar{\Phi}_S$	modifizierter Thiele-Modulus $\bar{\Phi}_S = \phi_S^2\cdot\eta$	
Ψ	Formfaktor für Abweichungen von der Kugelgestalt	

Anhang F: Verzeichnis der Tabellen

1.1:	Vergleich der Produktverteilung technisch angewandter Verfahren mit den Ergebnissen einer Gasphasensynthese an einem neu entwickelten Kontakt	3
2.1:	Syntheseergebnisse an chlorfreien und chlorhaltigen Katalysatoren nach Hofer	29
2.2:	Syntheseergebnisse bei giftfreien und vergifteten Kontakten nach Davis	31
4.1:	Fehlerabschätzung	68
5.1:	Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche, Standardkatalysator (Typ A)	72
5.2:	Bedingungen der Reduktion und Syntheseversuche, Katalysatortyp B	73
5.3:	Bedingungen der Syntheseversuche an Katalysatoren mit verkürzter bzw. ohne Anfahrphase	74
5.4:	Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche an vergifteten Katalysatoren (Typ D)	75
5.5:	Ergebnisse der Reduktion giftfreier Kontakte	76
5.6:	Reduktion in Gegenwart von Chloroform	83
5.7:	Variation der Frischgaszusammensetzung in Versuch 35	85
5.8:	Mechanische Stabilität der Katalysatoren	87
5.9:	BET-Oberflächen und Auswertung der Radienverteilung im Bereich 1.5 - 7500 nm	89
5.10:	Adsorptionsvermögen (extrapolierte Maximalbelegung) ausgewählter Katalysatorproben für CO, H_2 und C_2H_4	92
5.11:	Einfluß der Ausheizbedingungen auf das Adsorptionsverhalten vergifteter Katalysatoren (Katalysatortyp D)	93
6.1:	Veränderung der Partialdrücke an CO und H_2 mit dem Umsatz (Versuch 19)	101
6.2:	Auswertung der Versuche bei variierenden Bedingungen nach der Schulz-Flory-Beziehung	110
6.3:	Betriebspunkte für die Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergien	113
6.4:	Scheinbare Aktivierungsenergien für die Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktanden und Produkte	114
6.5:	C_4-Olefine, Isomerenverteilung: Vergleich zwischen gemessenen Werten und Gleichgewichtsdaten	115
6.6:	Turn-over-frequency für bei 2 bar (Typ A) und 4 bar (Typ B) H_2-Druck reduzierte Kontakte in der Anfahrphase ($CO^{=}$-Verbrauch)	125
6.7:	Auswertung der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase	129

6.8:	Untersuchung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses und der Doppelbindungsisomerisierung zu Beginn der Synthesephase (Katalysatortyp C(1))	133
6.9:	Aktivitätsvergleich zwischen Standard- und vergiftetem Katalysator	142
6.10:	Wachstumsparameter der Schulz-Flory-Verteilung (Anfahrphase, vergiftete Katalysatoren)	145
6.11:	Daten zum Konvertierungsgleichgewicht	148
6.12:	Gleichgewichtswerte und gemessene Daten für die C_4-Olefin-Isomerenverteilung	149
6.13:	Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes mit der Betriebszeit	152
6.14:	Abhängigkeit der Methanselektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von der Betriebszeit, vergiftete Kontakte, Bereich zunehmender Aktivität	153
6.15:	Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Konvertierung	158

Anhang G. Verzeichnis der Abbildungen

2.1:	Mechanistische Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese	6
2.2:	Mechanismus nach Sachtler	9
2.3:	Vereinfachtes Reaktionsschema	11
3.1:	Schematische Aufstellung der erforderlichen Syntheseversuche	45
4.1:	Fließbild, Syntheseapparatur	54
4.2:	Katalysatorzelle	55
4.3:	Fließschema der Analytik	59
6.1:	Verlauf der Aktivität, Referenzpunkt	99
6.2:	Verbrauchsverhältnis CO/H_2 und CO_2-Selektivität als Funktion von X_{CO} und T	100
6.3:	Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe als Funktion von X_{CO} und T	103
6.4:	Äthylen- und Propylenselektivität als Funktion von X_{CO} und T	104
6.5:	Isomerenverteilung der C_4-Olefine als Funktion von X_{CO} und T	106
6.6:	Bildung der hochsiedenden Produkte als Funktion von X_{CO} und T	107
6.7:	Eigenschaften des Rohkontaktes und der reduzierten Katalysatoren der Typen A und B	121
6.8:	Entwicklung des CO-Umsatzes während der Anfahrphase (Katalysatortypen A, B, C)	123

6.9: Entwicklung der Produktverteilung in der Anfahrphase 127

6.10: Entwicklung der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Katalysatortypen A, C(2), C(1)), schematische Darstellung 136

6.11: Eigenschaften giftfreier (Typ A) und vergifteter (Typ D) reduzierter Kontakte 140

6.12: Entwicklung der Produktverteilung in der Anfahrphase, vergiftete Kontakte 143

6.13: Einfluß der Vergiftung auf die Produktverteilung, Vergleich zwischen Standardkatalysator und einem vergifteten Kontakt 147

6.14: Einfluß des Partialdruckverhältnisses P_{CO}/P_{H_2} auf die Produktverteilung vergifteter Kontakte 157

Anhang H: Spezifikationsliste

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
1	3	Druckminderer	L'Air Liquide	DE 3850
2	1	Druckminderer	Drägerwerk, Lübeck	Labor 2 ST D 18640
3	2	Magnetventil	ASCO	8262 B 256
4	8	Ansperrventil	Nupro	B-6J-MM
5	8	Kleinfeinregulier-eckventil	Haage	104.04S
6	4	Schwebekörperdurch-flußmesser	Brooks	2-1114-6
7	2	Molsiebfilter	Eigenbau	-
8	6	Manometer	Wiegand	311.160(40 bar)
9	2	Dreiwegehahn	Whitey	B-43-S-6MM
10	9	Absperrhahn	Legris	414046
11	1	Sättiger	Eigenbau	-
12	2	Katalysatorzelle	Eigenbau	-
13	2	Membrankompressor	Neuberger	NK 030.11.E
14	2	Druckgehäuse	Eigenbau	-
15	4	Leitungsfilter	Nupro	SS-6-F-MM-60
16	4	Wachsabscheider	Eigenbau	-
17	2	Abgaskühler	Eigenbau	-
18	2	Flüssigkeitsabschei-der	Eigenbau	-
19	6	Absperrhahn	Haage	200.04S
20	2	Reaktorheizung	Eigenbau	-
21	2	Vorheizung	Eigenbau	-
22	2	Nachheizung	Eigenbau	-
23	1	Regeleinrichtung für Heizungen	Eigenbau	-
24	1	Probenahmezylinder	Whitey	304-HDF4-75
25	2	Vordruckregler	Veriflo	BPR 40-300-1 V-BK
26	2	Dreiwegehahn	Legris	4820410
27	1	Gasprobenumschalter	Perkin-Elmer	-
28	1	Vordruckregler	Veriflo	BPR 30-10-1-
29	1	Manometer	Wiegend	311.160(1bar

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
30	1	Nadelventil	Nupro	
31	1	automatischer Gaschromatograph	Carle	AGC 111 H, Appl.0157 A
32	1	Rechner-Integrator	Spectra-Physics	Auto Lab. 23000-01
33	2	Schreiber	Metrawatt	Servogor S
34	1	Notabschaltung	Eigenbau	-
35	1	Warngerät für brennbare Gase	Gesellschaft für Gerätebau	GMA 030
36	8	Thermoelement	Phillips	NiCr/Ni
37	4	Thermoelement	Eigenbau	Fe-Konst.
38	2	Thermoelement	Eigenbau	NiCr/Ni
39	3	Meßstellenumschalter	Eigenbau	

Anhang I: Verzeichnis der Chemikalien

a) Katalysator

Typ LP 7/79 (Ruhrchemie AG, Oberhausen)

Zusammensetzung: $Fe_2O_3:V_2O_5:ZnO:K_2CO_3=45.4:39.9:12.5:2.2$ (Mol-%)

b) Gase

Syntheseanlage

Gasgemisch $CO:H_2:Ar$	49:40:20	(Synthesegas)
Ar	99.997	(Spülgas für Reaktor)
N_2	99.99	(Druckgefäß)

Analytik

N_2	99.996	(Trägergase für Gas-
He	99.996	chromatographie)
Gasgemisch $Ar:CH_4$	=90.34:9.66	(Eichgas)

Adsorptionsmessungen

N_2	99.999
H_2	99.999
CO	99.997
C_2H_4	99.7

c) Sonstige Chemikalien

Molekularsieb 3 Å	(zur Reinigung des Synthesegases
Chloroform	(als Katalysatorgift)

Lebenslauf

Jochen Jacobs

geboren	21. 10. 1952 in Wuppertal
Eltern	Willi Jacobs und Gisela Jacobs geb. Ellsiepen
Heirat	22. 2. 1980 mit Petra Jacobs geb. Stechert
Schulbildung	1959 bis 1963 Evangelische Volksschule in Wülfrath-Düssel 1963 bis 1971 Städtisches Naturwissenschaftliches Gymnasium Wuppertal-Vohwinkel Abitur: 24. 5. 1971
Studium der Chemie	Seit WS 1971/72 an der Ruhr-Universität Bochum, Diplom: 16. 5. 1977, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. M. Baerns und der Betreuung von Dr. A. Zein El Deen "Untersuchungen zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmomoxid im Kreislaufreaktor"
Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation	November 1977 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791